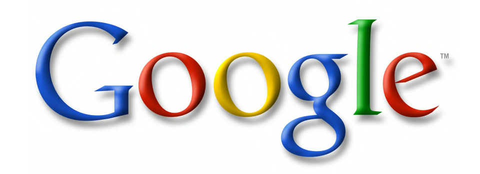
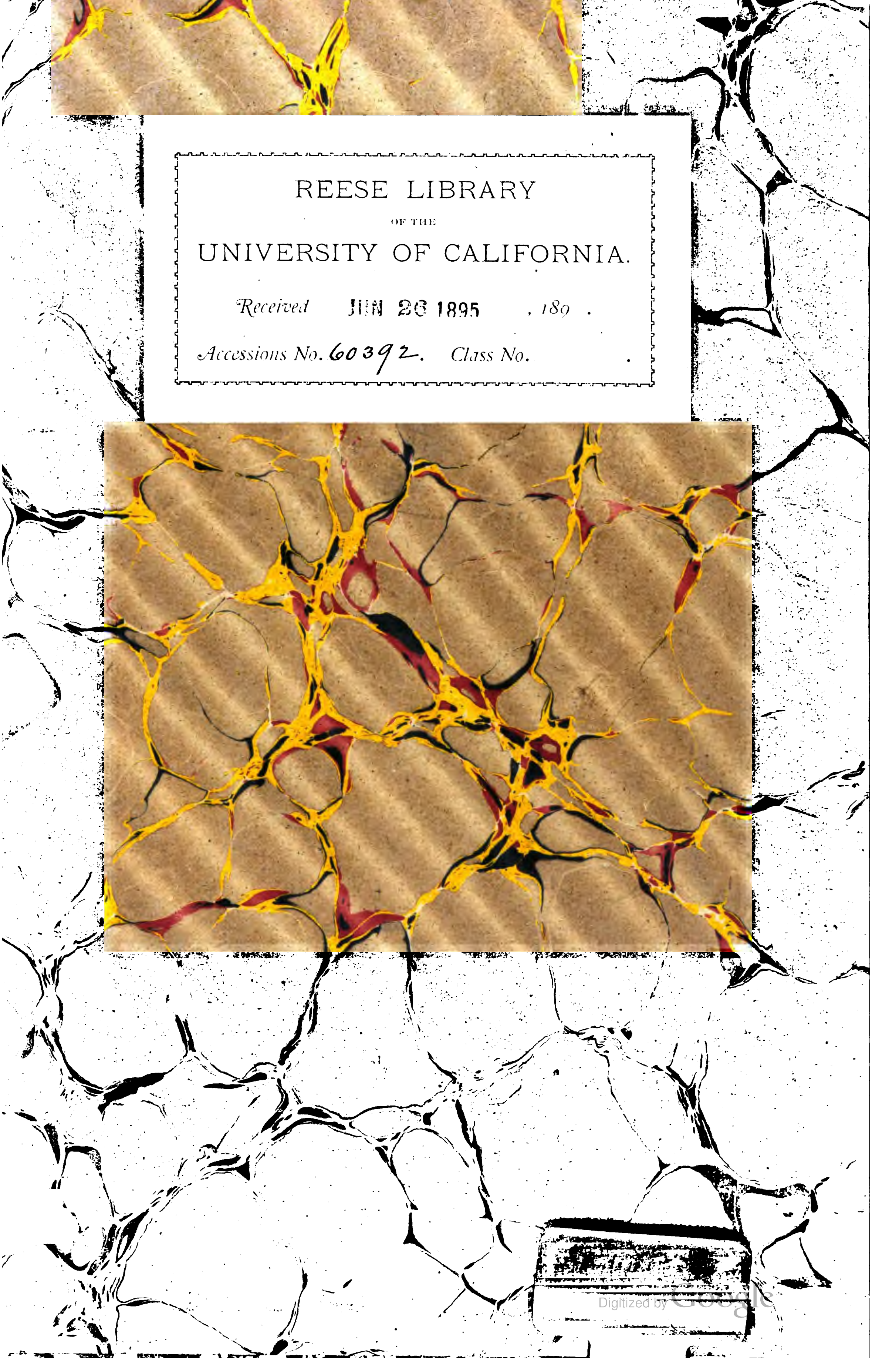
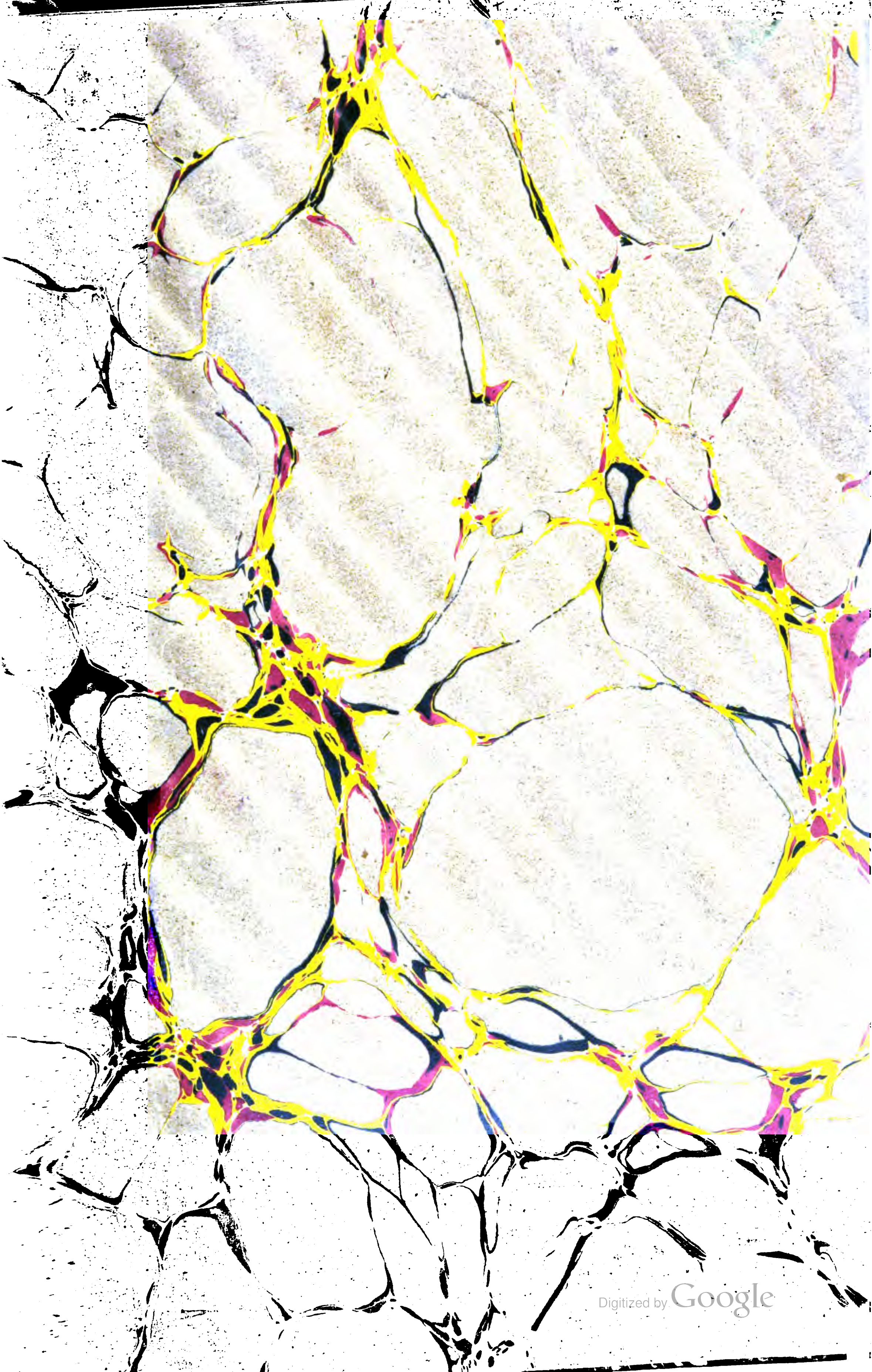

Google


UC-NRLF
$B 263 391





LA DISSOCIATION

Montpellier. — Typographie et Lithographie Charles Boehm

LA
DISSOCIATION

PAR

H. IMBERT

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES
PHARMACIEN SUPÉRIEUR
CHEF DES TRAVAUX DE CHIMIE ET DE PHARMACIE
CHARGÉ DU COURS DE MINÉRALOGIE ET D'HYDROLOGIE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE
DE PHARMACIE DE MONTPELLIER



PARIS
LIBRAIRIE J.-B. BAILLIÈRE ET FILS
RUE HAUTEFEUILLE, 19,
Près le Boulevard Saint-Germain

1894

INTRODUCTION

« Lorsque la chaleur agit sur une matière quelconque, elle pro-»duit d'abord une dilatation que l'on attribue à une force appelée »force répulsive de la chaleur. Quand on choisit convenablement »la matière destinée à l'expérience et qu'on élève suffisamment »la température, la distance entre les molécules peut augmenter »à ce point, qu'elles se séparent en retournant à l'état élémen-»taire. Alors il y a décomposition spontanée en ce sens *qu'aucun »phénomène chimique* n'intervient pour la déterminer. »

Tels sont les termes par lesquels Deville, qui a découvert les phénomènes dont nous avons à nous occuper, définit la dissociation[1]. Une telle définition ne peut dès lors prêter à confusion ; la dissociation consiste dans la décomposition d'un corps composé en corps plus simples, *sans intervention d'aucun agent chimique*, c'est-à-dire en une décomposition spontanée sous l'influence de la chaleur ou d'un agent physique susceptible de produire un phénomène analogue à celui que produit la chaleur dans les expériences de Deville.

Nous dirons toutefois plus loin (pag. 9 et Chap. IV) quelle extension nous avons cru devoir donner à la définition de Deville, par la suppression, dans cette définition, des mots écrits ci-dessus en italiques, et quelles sont les raisons qui nous ont paru justifier cette extension.

Deville indique, dans le mémoire où nous avons pris le passage cité plus haut, quelques corps dont la dissociation est facile : l'acide nitrique anhydre, qui se décompose facilement à la tem-

[1] *C. R.*, tom. XLV, pag. 857, 1857.

pérature ordinaire, le carbonate anhydre d'ammonium qui se dissocie à 60° environ, l'ammoniaque qui se résout au rouge en ses éléments.

Guidé par ces idées sur la dissociation, l'éminent chimiste reprit l'expérience de Grove, relative à la décomposition de l'eau par le platine incandescent. Il montra que, si l'on fait tomber dans l'eau une masse de platine fondue, l'eau est décomposée en gaz tonnant, mélange d'oxygène et d'hydrogène, mais que la plus grande partie de ces gaz se recombinent pendant le refroidissement et que de petites quantités seulement, celles qui sont arrivées brusquement à la température ordinaire par le contact immédiat de l'eau ambiante, échappent à cette recombinaison.

Deville justifia d'ailleurs cette manière de voir par l'action de la chaleur sur la vapeur d'eau, action étudiée par lui depuis longtemps : la vapeur est lancée avec rapidité dans un tube de porcelaine contenant de la chaux portée à une température voisine de la fusion de la porcelaine ; malgré la rapidité du courant, le gaz tonnant, pour les mêmes raisons que précédemment, ne se forme qu'en très faible proportion.

A l'appui de son opinion, Deville cite encore une expérience sur laquelle nous aurons à revenir et dans laquelle Regnault a obtenu la décomposition de l'eau par l'argent porté à sa température de fusion, bien que le métal ne subisse aucune altération ; il montre en outre que, si l'on supprime la possibilité d'un rôle chimique joué par le métal en substituant à celui-ci la litharge [1], l'eau est décomposée encore en ses éléments, et voit dans ces expériences autant de preuves de l'existence de la dissociation de l'eau.

C'est à un phénomène analogue à ceux que nous venons de citer qu'est due, d'après Deville, la préparation du potassium et du sodium par les procédés de Gay-Lussac et de Thénard ; l'émi-

[1] *C. R.*, tom. XLII, pag. 894

nent chimiste, en expliquant en effet de la façon la plus claire, par la dissociation de la potasse et de la soude, toute la marche de l'opération, donne le moyen d'en vaincre les difficultés.

Là, d'ailleurs, ne s'arrêtent pas les expériences de Deville sur le phénomène de décomposition par la chaleur. Il revient en effet sur la décomposition de l'eau et, après avoir fait remarquer que ses nouvelles expériences confirment les premières, il montre que tous ces phénomènes de dissociation offrent une analogie frappante avec l'émission des vapeurs saturées[1]. Il indique que la quantité d'un corps dissocié à une température donnée est proportionnelle à sa tension de dissociation exprimée en millimètres de mercure, c'est à-dire à la tension des composants, de même que la quantité de vapeurs formée au-dessus d'un liquide est proportionnelle à la tension maxima de cette vapeur. Dès lors, si l'on suppose l'eau enfermée dans un espace restreint, sa tension de dissociation étant très faible aux températures les plus élevées, la quantité d'eau décomposée doit rester faible aussi et sa densité de vapeur, déterminée expérimentalement, doit donc être sensiblement égale à celle que donne le calcul ; mais si, par un moyen quelconque, — diffusion à travers parois — dissolution de l'oxygène dans l'argent ou dans la litharge —, on diminue à chaque instant la tension de l'oxygène mis en liberté, une nouvelle quantité d'eau sera décomposée, de même que, dans le cas où une atmosphère limitée et saturée de vapeur d'eau est mise en présence du chlorure de calcium, une nouvelle quantité de liquide passe à chaque instant à l'état de vapeur.

Ainsi Sainte-Claire-Deville a non seulement établi l'existence du phénomène de la dissociation, mais encore en a prévu les lois, les meilleures conditions de production et les analogies.

De nombreux chimistes, Debray, Lemoine, Isambert, Wurtz, Troost et Hautefeuille, Ditte, etc., pour ne citer que des savants

[1] *C. R.*, tom. LVI, pag. 201, 1863.

français, se sont lancés sur la voie tracée par Deville, ont multiplié les expériences et fourni, en même temps qu'une éclatante confirmation de la théorie nouvelle, une preuve irréfutable de la généralité du phénomène et de la multiplicité des circonstances dans lesquelles la dissociation intervient pour imprimer aux réactions chimiques des caractères, paraissant insolites d'abord, mais dont l'explication résulte des lois mêmes de la dissociation.

L'étude complète d'un cas de dissociation telle que la définit Deville, c'est-à-dire d'une décomposition chimique produite par la chaleur et limitée par un phénomène inverse qui se produit entre les composants du corps dissocié, exige la mesure de la tension qui, à chaque température, limite cette décomposition. Mais, dans bien des cas, cette tension limite de dissociation est trop faible, même aux plus hautes températures, pour pouvoir être mesurée. En outre, s'il est facile, grâce à de simples procédés manométriques, de mesurer la tension de dissociation lorsque le corps dissocié ne donne naissance qu'à un seul gaz composant (carbonate de calcium, etc.), il est plus difficile d'effectuer cette mesure quand la dissociation donne naissance à deux gaz ou quand le composé et les composants sont gazeux (acide iodhydrique, etc.). Dans ce dernier cas, en outre, un autre élément, la masse des corps en présence, intervient, comme nous le verrons, pour contribuer à régler les limites de la dissociation.

Nous étudierons séparément ces diverses catégories de faits. En particulier, en ce qui concerne les phénomènes de dissociation, déjà très nombreux, qui ont pu être soumis à des mesures rigoureuses, nous distinguerons, comme on le fait généralement, les *systèmes hétérogènes* ou corps qui, en se dissociant, ne donnent qu'un seul composant gazeux et les *systèmes homogènes* dont la dissociation met plusieurs gaz en présence.

A ces divisions nous rattacherons des phénomènes de dissociation qui paraissent, au premier abord, ne pas suivre les lois générales, c'est-à-dire dont la tension paraît ne pas être constante

pour une même température ou s'accroître irrégulièrement quand la température s'élève, et nous dirons quelles conclusions, intéressantes au point de vue chimique, résultent de la considération de ces cas particuliers.

Mais cette étude des phénomènes de dissociation tels que les a définis Deville ne nous a pas paru constituer la tâche entière qui nous était tracée par le titre de cette thèse, et, à cette première partie doit faire suite l'étude des phénomènes dits de *dissociation par un liquide*, bien que celui-ci joue le plus souvent un rôle chimique et que ces phénomènes ne soient pas compris dans la définition, considérée dans toute son intégrité, reproduite plus haut. Mais en dehors même de la généralité que nous serons ainsi conduit à attribuer aux phénomènes découverts par Deville, cette extension de notre travail à l'étude de la dissociation par les liquides peut être justifiée par des raisons qui nous ont paru déterminantes. L'importance, en effet, du phénomène de la dissociation est moins dans le fait d'une décomposition qui se produit sans l'intervention d'une cause chimique que dans l'existence d'un état chimique instable et dans la simultanéité de deux réactions, exactement inverses l'une de l'autre, qui se produisent à l'intérieur d'un même espace et au milieu de conditions expérimentales entièrement identiques. Or, cette instabilité d'état chimique et cette simultanéité de deux réactions inverses existent, comme nous le verrons, aussi bien au moment de la dissociation par un liquide que lorsque la dissociation est réalisée par la chaleur seule. Ces deux catégories de phénomènes, dont les lois à la limite sont d'ailleurs absolument analogues, paraissent donc inséparables, et leur étude avait également droit à trouver place dans notre travail.

D'autres phénomènes, il est vrai, dont l'étude est moins avancée et qui sont relatifs aux décompositions dont peuvent s'accompagner les dissolutions, présentent, avec les phénomènes que nous rangeons sous le titre général de *dissociation*, des ana-

logies suffisantes pour que nous dussions nous demander si, en les laissant de côté, nous ne risquions pas de donner une délimitation factice au cadre de notre travail. Sans nous arrêter ici aux considérations par lesquelles nous nous sommes décidé, nous renverrons au paragraphe intitulé : Action générale des dissolvants sur les composés dissous (Chap. IV), pour l'énumération des raisons qui nous ont fait exclure de notre thèse l'étude de cette catégorie de phénomènes.

Notre travail sera donc divisé en quatre parties :

I. Dissociation des corps difficilement décomposables par la chaleur et dont la tension de dissociation n'a pu être mesurée.

II. Dissociation des systèmes hétérogènes. Variation de la tension de dissociation dans ces systèmes.

III. Dissociation des systèmes homogènes. Variation de la tension de dissociation dans ces systèmes. Maximum de dissociation.

IV. Dissociation par l'eau.

Enfin, sous le titre de *Conclusions*, nous essayerons, dans une synthèse rapide, de résumer les faits saillants que nous aurons rencontrés au cours de notre travail, de mettre en évidence les caractères semblables et les caractères distinctifs des différents groupes de phénomènes que nous aurons étudiés séparément, de fixer la place qui doit être assignée, dans l'ensemble de la Science, aux phénomènes découverts par Deville et de déduire de là le jugement qui nous paraîtra devoir être porté sur l'œuvre de l'illustre chimiste français.



LA DISSOCIATION

CHAPITRE PREMIER.

DISSOCIATION DES CORPS DIFFICILEMENT DÉCOMPOSABLES PAR LA CHALEUR ET DONT LA TENSION DE DISSOCIATION N'A PU ÊTRE DÉTERMINÉE.

Dissociation de l'eau. — Les méthodes qui ont servi à montrer cette dissociation sont nombreuses et basées sur des principes divers.

Méthode fondée sur l'expérience de Grove. — Debray et Deville [1] ont répété l'expérience de Grove en opérant sur des masses de 1 à 3 kilogr. de platine porté à sa température de fusion. Il se forme, dans ces conditions, des bulles gazeuses qui font explosion au contact d'un corps enflammé; ces bulles contiennent en outre une forte proportion d'azote.

Il n'est pas inutile de faire remarquer que, si l'on modifie l'expérience de Grove en faisant passer un courant très rapide de vapeur d'eau dans un tube de platine violemment chauffé, l'eau paraît n'avoir subi aucune décomposition. L'explication des résultats si différents de ces deux expériences a été donnée par Deville. Dans le premier cas (expérience de Grove), la masse de platine, au moment même où elle est plongée dans l'eau, détermine autour d'elle la formation d'une atmosphère gazeuse, et la couche interne de cette atmosphère, celle qui est

[1] *C. R.*, tom. XLV, pag. 8577.

en contact avec le métal, se dissocie. Mais les bulles gazeuses ainsi formées s'élèvent et viennent crever à la surface du liquide. Par suite, la vapeur d'eau dissociée, dont le volume est considérable par rapport au poids, est brusquement refroidie par cette marche ascendante, et la vitesse du refroidissement est telle qu'une partie des gaz mis en liberté échappe à la recombinaison, qui sans cela serait totale. L'azote, qui est mélangé aux gaz obtenus, provient d'ailleurs de l'air dissous dans l'eau de l'expérience ; son dégagement est dû à l'élévation de la température du liquide, et la dilution des éléments de l'eau dans ce gaz inerte contribue à empêcher la recombinaison de l'hydrogène et de l'oxygène.

Dans la seconde expérience, au contraire, l'eau, violemment chauffée dans les parties les plus chaudes du tube, ne se refroidit que lentement à cause de la chaleur latente considérable de la vapeur d'eau ; aussi, quelle que soit la rapidité du courant gazeux, les éléments de l'eau, qui ont pu être dissociés par l'action d'une haute température, se recombinent-ils totalement durant le refroidissement progressif de la masse gazeuse.

Boutigny a donné une autre forme à l'expérience de Grove en plongeant dans l'eau un fil de platine maintenu au rouge blanc par le passage d'un courant électrique. On voit alors se dégager tout le long du fil des bulles d'un mélange détonant d'oxygène et d'hydrogène.

Méthode basée sur la dissolution.— Dans les autres expériences instituées par Deville, les procédés, grâce auxquels la recombinaison des éléments de l'eau a pu être empêchée, ont consisté dans la séparation des gaz, soit par dissolution, soit par filtration osmotique, ou dans le refroidissement brusque de la masse gazeuse obtenue.

La méthode basée sur la dissolution paraît identique à celle de Grove ; elle en diffère cependant par le rôle que joue le métal.

Cette méthode repose sur l'expérience suivante de Regnault. Si, dans un tube de porcelaine contenant une nacelle remplie d'argent et chauffée à la température de fusion de ce métal, on fait passer un courant de vapeur d'eau, de l'hydrogène se dégage mêlé à la vapeur d'eau, tandis que de l'oxygène se dissout dans l'argent fondu, auquel il communique la propriété de rocher par refroidissement. Cet oxygène ne peut d'ailleurs être combiné au métal puisque non seulement l'oxyde d'argent se détruit entre 200° et 300°, mais que ce corps est réductible par l'hydrogène. L'oxygène est donc simplement dissous, et c'est ce phénomène de dissolution qui favorise la dissociation.

Cependant on pouvait être tenté d'attribuer au métal un rôle actif dans la décomposition de l'eau. Pour obvier à cette objection, Deville[1] a cherché un corps dans lequel l'oxygène fût soluble à la température de l'expérience sans que ce corps pût intervenir dans la réaction et a fait choix de la litharge. Ce corps jouit de la propriété de dissoudre l'oxygène, tout en étant très facilement réductible par l'hydrogène à basse température et par conséquent complètement inapte par lui-même à décomposer l'eau. La litharge fut fondue dans un creuset de platine, puis coulée dans une large et longue nacelle du même métal, qui entrait à frottement dans un tube de porcelaine de 40 millim., qu'elle remplissait aux deux tiers. Ce tube, chauffé au rouge, était traversé par un courant assez rapide de vapeur d'eau. Une grande quantité d'oxyde de plomb fut volatilisée et, après l'expérience, on constata l'indice d'un dégagement d'oxygène exhalé par la litharge au moment de son refroidissement, phénomène décrit déjà par Leblanc.

En examinant le tube dans toute sa longueur, on constata l'existence de points de vitrification par la litharge dans la partie la plus fortement chauffée, d'une certaine quantité d'oxyde de plomb

[1] *C. R.*, tom. XLV, pag. 858.

pulvérulent, et enfin d'un dépôt noir bleuâtre dans lequel la loupe permettait de distinguer des globules de plomb métallique attaquables par AzO^3H avec dégagement de vapeurs nitreuses. Ainsi l'eau s'était manifestement dissociée. L'oxygène, devenu libre, s'était dissous dans la litharge; l'hydrogène, emporté par un courant de gaz ou de vapeur non décomposée, avait réagi sur l'oxyde de plomb, mais à l'endroit seulement où l'eau s'était reconstituée, région dont la température est très proche, d'après l'auteur, du point de fusion de l'argent.

Méthode par osmose [1].— Cette méthode est basée sur le phénomène suivant décrit par Deville[2] : quand on fait passer à l'intérieur d'un tube de terre poreuse un courant, même assez rapide, d'hydrogène, on recueille sur la cuve à mercure un mélange d'hydrogène et d'air.

Pour utiliser ce fait en vue de la constatation de la dissociation de l'eau, Deville a modifié ainsi qu'il suit, la disposition précédente.

Un tube en porcelaine est fixé, au moyen de bouchons, dans un tube de même substance, plus large et plus court, dont la face interne est recouverte d'un vernis; on ménage ainsi entre les deux tubes un espace annulaire dont on pourra composer l'atmosphère à volonté. On fait alors arriver, dans cet espace annulaire, un courant assez rapide de gaz carbonique, dans le tube intérieur, un courant de vapeur d'eau et on porte, grâce à du coke très dense, l'ensemble des deux tubes à une température aussi élevée que possible (1100° à 1300°).

Grâce à des tubes abducteurs, les gaz qui sortent de chacune des parties de l'appareil sont recueillis sur une cuve contenant une lessive de potasse, ou dans une éprouvette en verre de 1 centim. de large et de 1 mèt. de long également remplie de solution de

[1] *C. R.*, tom. LVI, pag. 195.
[2] *C. R.*, tom. LII, pag. 524.

KOH pour absorber CO^2. Dans ces conditions, les gaz obtenus sont constitués par un mélange très explosif, composé des éléments de l'eau, hydrogène et oxygène, à raison de 1 centim. cube de gaz tonnant par gramme d'eau employée.

Cependant le phénomène n'est pas aussi simple qu'il vient d'être dit. Il y a en effet formation d'eau et d'oxyde de carbone sous l'influence simultanée de H et de la température sur le gaz carbonique ; aussi trouve-t-on de notables quantités de CO dans les gaz recueillis. De plus, quel que soit le soin que l'on prenne pour réaliser les fermetures de l'appareil, il est bien difficile, au cours d'une expérience qui doit durer plusieurs heures, d'empêcher la perte d'une certaine quantité d'hydrogène, ce qui fait que l'oxygène est toujours en excès. Enfin, il est à peu près impossible d'éviter que l'eau employée et l'acide carbonique produit en grandes quantités n'amènent un peu d'air et par suite un peu d'azote dans le mélange détonant.

Les nombres suivants indiquent les quantités relatives des divers gaz recueillis :

	I	II
Oxygène.................	55,7	48,6
Hydrogène...............	24,3	13,1
Oxyde de carbone.........	0,0	25,3
Azote....................	20,0	13,0
	100,0	100,0

Ainsi, d'une part, la séparation des gaz dissociés est obtenue par osmose, d'autre part, CO^2 intervient pour empêcher la recombinaison en diluant les gaz dissociés.

Méthode basée sur le refroidissement.— Deville fait passer, dans un tube rempli de fragments de porcelaine et fortement chauffé, un courant rapide d'acide carbonique mélangé à de la vapeur d'eau dont il s'est chargé en barbotant dans un flacon rempli de ce liquide et chauffé à 90° environ. Les gaz, au sortir de l'appareil,

sont recueillis dans les mêmes conditions que dans l'expérience précédente. Ils ont donné à l'analyse :

	I	II
Oxygène	46,1	46,8
Hydrogène	35,4	31,9
Oxyde de carbone	12,0	12,7
Azote	6,5	10,6
	100,0	100,0

La vapeur d'eau a donc été décomposée lors de son passage dans le tube, et si la recombinaison de ses éléments dissociés n'a pas eu lieu dans les parties froides de l'appareil, comme dans l'une des expériences que nous avons citées, cela tient à plusieurs causes.

Un mélange tonnant dilué dans une grande quantité de gaz inerte devient, en effet, incombustible; il ne détone ni au contact d'un corps enflammé, ni sous l'influence de l'étincelle électrique. Toutefois la rapidité, avec laquelle l'acide carbonique entraîne les résidus de l'opération, intervient pour une large part afin d'empêcher en partie la recombinaison, en provoquant le prompt refroidissement des gaz dissociés.

L'azote et l'oxyde de carbone que l'on trouve dans cette expérience proviennent d'ailleurs, le premier, de l'air contenu dans l'eau, le second, de l'action de l'hydrogène sur CO^2. Ajoutons encore que, dans cette dernière expérience, la quantité de gaz tonnant recueillie est, pour une même température et une même durée, quatre fois moindre que dans l'expérience où intervient la diffusion.

Dissociation de l'acide carbonique. — La dissociation de de ce composé, étudiée aussi par H. Sainte-Claire Deville [1], est plus facile que celle de l'eau à cause de la difficulté qu'éprouvent l'oxygène et l'oxyde de carbone à se recombiner quand

[1] *C. R.*, tom. LVI, pag. 730.

ils sont disséminés au sein d'une grande masse de gaz qui, dans le cas actuel, est constituée par l'acide carbonique lui-même.

Pour réaliser la dissociation de l'acide carbonique, on fait passer un courant de ce gaz dans un tube en porcelaine rempli de fragments de cette même substance.

Les gaz résultant de l'expérience sont recueillis comme dans le cas de l'eau, afin de les séparer de l'acide carbonique en excès.

Quand le tube est chauffé à une température estimée par l'auteur à 1.300° et que le courant gazeux circule avec une vitesse de 7 litres 83 à l'heure, le gaz cesse d'être complètement absorbable, et l'on recueille de 20 à 30 centim. cubes d'un mélange gazeux fortement explosif dont la composition constante est :

Oxygène	30
Oxyde de carbone	62.3
Azote	7.7
	100.0

En faisant une expérience à blanc on recueille dans l'éprouvette à potasse, au bout du même temps, $1^{cc},4$ de gaz dont la composition est :

Oxygène	14
Oxyde de carbone	86
	100

Ces résultats indiquent clairement l'origine de l'azote dans le résidu de la première opération.

Il est impossible de déterminer par cette expérience la tension de dissociation du gaz à la température de l'opération, ou *la quantité d'un corps qui se décompose dans sa propre vapeur, comparée à la masse totale soumise à l'action de la chaleur* (Deville), parce qu'une certaine quantité de composant a pu se recombiner dans le trajet du tube à l'éprouvette.

Arnould Thénard[1], en 1872, a montré que l'effluve électrique agit d'ailleurs comme la chaleur sur l'anhydride carbonique, mais en produisant des traces d'ozone.

La tension de dissociation de CO^2 à une température voisine de 1200°, est déjà très forte. La décomposition par l'étincelle s'effectue d'aill urs de telle façon que le gaz augmente de 1/7 de son volume après trois fois vingt-quatre heures. Comme cette augmentation représente la moitié de l'acide carbonique décomposé, on voit que la décomposition a été de 28/100 du volume primitif ; l'analyse du gaz restant a donné :

		Rapport des volumes
Oxygène	12.2	1
Oxyde de carbone	24.0	2
Anhydride carbonique	63.8	5
	100.0	

On peut rendre la décomposition de CO^2 complète en mettant à la surface du mercure de l'eudiomètre, dans lequel se fait l'expérience, une boule de phosphore qui absorbe l'oxygène. On facilite d'ailleurs cette absorption en fondant de temps en temps le phosphore au moyen de quelques charbons ; il peut alors arriver que l'oxydation se fasse avec dégagement de lumière et dépôt de flocons d'anhydride phosphorique. Au bout de vingt-quatre heures, la décomposition de CO^2 est déjà presque complète, comme l'indiquent les résultats analytiques suivants :

Acide carbonique restant	36
Oxyde de carbone pur	290
Acide carbonique employé	326

Cette expérience permet d'expliquer un fait que Dumas et Stas avaient constaté en fixant l'equivalent du carbone. La combustion du carbone, du diamant, du graphite, donne, indépendam-

[1] *C. R.*, tom. LXXIV, pag. 1280.

ment de l'anhydride carbonique, de petites quantités d'oxyde de carbone que Dumas et Stas, pour assurer l'exactitude des résultats de l'expérience, brulaient par l'oxyde de cuivre porté au rouge ; cet oxyde de carbone est dû à la dissociation de CO^2.

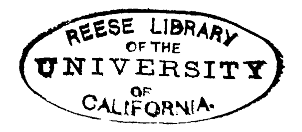
Oxyde de carbone. — Ce composé se dédouble, sous l'influence de la chaleur, en carbone solide et oxygène, et les difficultés sont moindres ici que dans le cas de l'acide carbonique ou de la vapeur d'eau. Deville[1] a employé, pour mettre en évidence la dissociation de CO, un appareil qui lui a servi, sauf quelques modifications, dans les expériences sur l'acide chlorhydrique, l'anhydride sulfureux, l'ammoniaque, etc.

On introduit dans un tube de porcelaine, et on fixe au moyen de deux bouchons, un tube plus long en laiton, de diamètre égal à 8^{mm} et dont les parois doivent être aussi minces que possible. L'une des extrémités du tube métallique est mise en communication avec un réservoir d'eau, l'autre extrémité sert à l'évacuation de ce liquide. Deux tubes en verre, introduits chacun dans l'un des bouchons et aboutissant tous les deux dans l'espace annulaire, permettent de faire passer dans cet espace un courant de gaz oxyde de carbone.

Cet appareil constitue les *tubes chaud et froid* de Deville. Si l'on enduit la partie externe du tube de laiton d'une couche assez mince d'une substance organique (tournesol) facilement décomposable par la chaleur, et si le courant d'eau est assez rapide, cette substance ne subit aucune altération quelle que soit la température à laquelle on porte l'appareil. Les parois du tube métallique sont donc sensiblement à la température de l'eau qui traverse ce tube à la température de 10° environ.

L'appareil ainsi disposé, on dirige dans le tube de porcelaine un courant d'oxyde de carbone pur et sec provenant d'appareils qui en débitent très régulièrement 4 à 5 litres par heure.

[1] *C. R.*, tom. LIX, pag. 874.



Le gaz sortant de l'espace annulaire passe dans une solution d'hydrate de baryum, ce qui permet de constater la présence et de déterminer le poids de l'anhydride carbonique formé. Le précipité de carbonate de baryum prend naissance dès que le tube est porté au rouge vif. Il est probable que l'oxyde de carbone s'est décomposé en carbone et oxygène ; ce dernier, en présence de l'oxyde de carbone en excès, a donné de petites quantités d'anhydride carbonique.

Mais, si cette explication est vraie, le dépôt de carbone ne doit se former qu'à la partie inférieure du tube froid. Le gaz CO, au contact du tube en porcelaine, s'échauffe et tend par cela même à s'élever ; il se dissocie en même temps et rencontre, dans son trajet ascendant, le tube froid qui ramène les éléments à une température inférieure à celle où ils peuvent entrer en combinaison.

Il doit résulter de là un dépôt noir de carbone sur la paroi inférieure du tube métallique, dépôt toujours constaté dans l'expérience et dont le poids est sensiblement proportionnel à la quantité d'anhydride carbonique formé.

Ces phénomènes ont conduit Deville[1] à expliquer un fait qui paraît à première vue paradoxal, la transformation partielle de l'oxyde de carbone en acide carbonique en présence d'un excès de noir de fumée.

Dans un tube en verre vert contenant un poids connu de noir de fumée rigoureusement pur et porté à la température du ramollissement du verre, on fait passer un courant d'oxyde de carbone et l'on fait baboter le gaz dans l'eau de baryte. On constate ainsi que le noir de fumée a augmenté en poids d'une quantité proportionnelle à celle de l'acide carbonique formé. Dans cette expérience, l'auteur a pu recueillir 4 milligr. de charbon et 18 milligr. d'anhydride carbonique. Comme il faut porter le

[1] *C. R.*, tom. LX, pag. 322

tube à la température de fusion du verre, la quantité recueillie est, il est vrai, très faible ; mais elle s'accroît notablement si l'on opère dans un tube de porcelaine à une température que Deville estime être inférieure à celle de la fusion de l'argent. On peut obtenir ainsi plusieurs décigrammes d'anhydride carbonique en faisant passer 10 à 15 litres d'oxyde de carbone pur sur du noir de fumée calciné.

L'étincelle électrique agit d'ailleurs à la manière des tubes chaud et froid et permettrait même de déterminer la tension de dissociation de CO si l'on connaissait la température développée par l'étincelle.

Toutefois on peut arriver, dans un eudiomètre, à la transformation complète de CO en CO^2, si on a soin d'absorber à chaque instant l'anhydride carbonique formé. En mettant dans un eudiomètre 220 volumes d'oxyde de carbone et faisant passer l'étincelle durant 72 heures, le volume se réduit à 217 ou 217,5, ce qui prouve que l'oxyde de carbone décomposé n'est que les 22/1000 de la quantité totale. Mais si l'on introduit dans l'eudiomètre, au-dessus du mercure, une solution saturée de potasse, on voit le sommet du tube se remplir d'un enduit spongieux de noir de fumée, que l'on doit d'ailleurs faire tomber de temps à autre pour permettre à l'étincelle de continuer à passer.

On voit, dans ces conditions, le mercure monter jusqu'aux fils de platine. Il faut de cinq à six fois vingt-quatre heures pour que la décomposition soit complète.

Anhydride sulfureux. — La dissociation de ce composé, regardé comme indécomposable par la chaleur jusqu'au moment où Deville a réalisé les expériences[1] dont nous allons parler, a été mise en évidence au moyen des tubes chaud et froid dont il vient d'être question à propos de l'oxyde de carbone ; mais le tube intérieur en laiton doit être préalablement recouvert par

[1] *C. R.*, tom. LX, pag. 318.

galvanoplastie d'une couche épaisse d'argent. Lorsque l'anhydride sulfureux passe dans ce système de tubes portés au rouge, il se dépose sur le tube de laiton des aiguilles d'anhydride sulfurique que l'on caractérise, après l'expérience, par la facilité avec laquelle elles attirent l'humidité de l'air, et par le précipité blanc, insoluble dans les acides, qu'elles donnent dans une solution d'un sel de baryum. De plus, la couche d'argent noircit par suite de la formation du sulfure de ce métal. Or l'anhydride sulfureux n'agit pas sur l'argent à 300° et à plus forte raison à la température de 10° à laquelle se trouve le métal durant toute l'opération. On doit donc conclure que l'anhydride sulfureux s'est dédoublé en soufre et oxygène; le premier de ces corps a formé avec l'argent un sulfure, le second s'est combiné à l'excès de l'anhydride sulfureux pour former de l'anhydride sulfurique.

Cette explication est mise hors de doute par l'expérience suivante basée sur l'action de l'étincelle électrique, qui agit, comme l'a montré Deville, par la température élevée qu'elle développe sur son trajet. Deux petits eudiomètres à mercure contiennent un volume déterminé de SO^2 ; dans l'un, on introduit quelques gouttes d'une solution de chlorure de baryum saturée d'anhydride sulfureux, dans l'autre, de l'acide sulfurique monohydraté. Dans le premier eudiomètre, soumis à l'action répétée de l'étincelle d'une bobine de Ruhmkorff, il se forme un précipité de sulfate de baryum ; dans le second, on obtient au contraire de l'acide sulfurique de Nordhausen ; mais dans l'un et dans l'autre on observe un dépôt de soufre et une diminution du volume gazeux.

Les phénomènes observés dans le premier eudiomètre montrent que la tension de la vapeur d'eau est sans action sur la dissociation ; les phénomènes observés dans le second mettent en évidence les produits formés durant la décomposition.

Il a d'ailleurs été démontré que l'action de l'étincelle électrique sur un mélange d'anhydride sulfureux et d'oxygène, en présence

de l'eau et en proportions convenables, amène la disparition complète des gaz et la formation d'acide sulfurique en solution. Dans le cas où l'on soumet l'anhydride sulfureux sec à l'action de l'étincelle électrique, on observe un dépôt de soufre et une diminution de volume gazeux, faible mais encore suffisante pour montrer que la tension de dissociation, à la température communiquée par l'étincelle aux particules gazeuses, est considérable.

Acide Chlorhydrique[1]. — Ce corps, plus que l'anhydride sulfureux encore, était considéré comme résistant à toutes les températures. Étant donnée surtout la facilité avec laquelle le chlore se combine à l'hydrogène, on a peine en effet à se figurer la décomposition simplement pyrogénée de l'acide chlorhydrique; néanmoins Deville, par l'emploi de l'appareil à tubes chaud et froid légèrement modifié, a pu montrer la dissociation de ce corps. Le savant chimiste s'est assuré d'abord que l'acide chlorhydrique exempt de chlore est sans action sur le mercure à une température de 360°; il est par suite évident que cet acide sera sans action sur ce métal à la température ordinaire. Dès lors, si l'on amalgame le tube argenté, et si on le soumet ensuite à une atmosphère d'acide chlorhydrique porté à une température d'environ 1300°, l'attaque du métal indiquera la dissociation du gaz.

Dans toutes les expériences exécutées par Deville, il s'est produit à la surface extérieure amalgamée un dépôt blanc qui, traité par l'ammoniaque, a noirci; de plus, l'ammoniaque, filtrée et neutralisée par l'acide azotique, a donné un précipité blanc de chlorure d'argent. Les deux métaux, mercure et argent, ont donc été attaqués. Dans l'une des expériences, il a été recueilli quelques centimètres cubes d'un gaz inflammable renfermant une notable quantité d'hydrogène.

[1] Deville; *C. R.*, tom. LX, pag. 317.

Ainsi la tension de dissociation de l'acide chlorhydrique, quoique très faible à la température de l'expérience, est encore appréciable.

L'étincelle électrique agit sur une atmosphère d'acide chlorhydrique comme la chaleur elle-même. Si l'on fait passer à travers de l'acide chlorhydrique pur et bien sec, contenu dans un eudiomètre à mercure, une série d'étincelles électriques pendant quatre fois vingt-quatre heures, le volume diminue d'abord, en même temps que la surface du mercure se ternit en se recouvrant de chlorure; puis le volume devient invariable et l'altération du mercure cesse de se produire. L'analyse du gaz restant a donné les résultats suivants :

Volume de HCl...........................	312
Volume de gaz après l'action de l'étincelle.....	290
Volume de l'hydrogène.....................	13
Volume de l'hydrogène calculé..............	11
Quantité décomposée......................	0,07

Ces résultats correspondent à une tension de dissociation extrêmement faible.

Ammoniaque[1]. — Si l'on soumet le gaz ammoniac à l'action de l'étincelle électrique jusqu'à ce que le volume initial devienne exactement double, l'introduction de quelques gouttes d'eau dans l'eudiomètre n'amène aucune diminution de volume ; il semble donc que la décomposition du gaz est complète et qu'il n'y a pas là un véritable phénomène de dissociation.

Cependant si, au lieu d'employer l'eau, on introduit quelques bulles de gaz acide chlorhydrique bien sec, une fumée très légère trouble d'une manière manifeste le mélange d'azote et d'hydrogène auquel l'ammoniaque a donné naissance. La décomposition est donc incomplète.

Inversement, si, dans le mélange d'hydrogène et d'azote (2 vol.)

[1] *C. R.*, tom. LX, pag. 324.

provenant d'un volume de AzH^3 dissocié, on introduit 1 volume de gaz HCl pur et si l'on continue à faire passer l'étincelle, on constate que le volume gazeux diminue au point que le mercure touche les fils de platine de l'eudiomètre, en même temps que la cloche se tapisse de cristaux blancs de chlorure ammonique.

D'après Deville, il est préférable d'introduire dans le mélange d'hydrogène et d'azote un peu moins d'un volume d'acide chlorhydrique ; on fait alors passer l'étincelle jusqu'à ce que le mercure cesse de monter, et l'analyse du résidu donne :

				Rapport
Gaz ammoniac............	53	53		1
Az et H après étincelle......	106	106		2
Acide chlorhydrique ajouté..	47	47	52,5	1
Résidu de Az et H.........	11 × 1/2	5,5		

D'autre part, en faisant passer à travers l'appareil à tubes chaud et froid un mélange bien purifié contenant des quantités à peu près égales d'acide chlorhydrique gazeux, d'azote et d'hydrogène obtenus par la décomposition de l'ammoniaque au moyen du cuivre chauffé au rouge, on réussit à déposer sur le tube froid de très petites quantités de chlorhydrate d'ammoniaque. Pour éviter toute cause d'erreur, il faut faire circuler les gaz, avant et après leur mélange, à travers de longs tubes froids remplis de ponce sulfurique. Si l'on veut constater la présence de l'ammoniaque dans le dépôt salin fort complexe qui recouvre le tube froid, il suffit d'imprégner la surface, après l'expérience, d'une dissolution concentrée de potasse. A l'odeur qui se développe et aux fumées blanches qui se forment autour d'une baguette mouillée d'acide chlorhydrique, on reconnaît facilement la présence de l'ammoniaque.

Ce gaz se décompose donc en azote et hydrogène sous l'influence de la chaleur, et ces éléments, à cette même température, peuvent se recombiner. La réalité de la dissociation du gaz ammoniac est par cela même démontrée.

CHAPITRE II.

DISSOCIATION DES SYSTÈMES HÉTÉROGÈNES.

I. — Dissociation normale.

Il n'est pas possible, dans les cas de dissociation précédemment décrits, d'effectuer les mensurations que comporterait l'étude complète de ces phénomènes de décomposition des corps par la chaleur seule.

Les cas dont il va être question dans le présent chapitre permettent, au contraire, d'effectuer toutes les déterminations qualitatives et quantitatives désirables, de définir d'une façon complète le phénomène de la dissociation et de justifier l'analogie que nous avons dit exister entre ces phénomènes et ceux de l'émission de vapeurs saturées.

Carbonate de calcium. — L'étude de la décomposition pyrogénée du spath d'Islande (CO^3Ca) a été faite tout d'abord par Debray [1]. Ce carbonate de calcium, que l'on trouve en beaux cristaux rhomboédriques transparents et à faces très brillantes, se décompose, sous l'influence de la chaleur, d'après la réaction :

$$CO^3Ca = CO^2 + CaO.$$

Il est facile de saisir le moment même où cette décomposition commence à se produire, grâce au changement d'aspect des faces, qui deviennent mates, opaques et blanches comme celles

[1] *C. R.*, tom. LXIV, pag. 603.

de certains sels effleuris, grâce aussi au changement de la valeur des angles des cristaux.

Pour étudier la marche de la dissociation du spath d'Islande, Debray place des cristaux bien purs et bien transparents de ce corps dans un tube de porcelaine. Ce dernier peut être maintenu pendant un temps quelconque à des températures constantes de 350°, 440°, 860°, 1040° au moyen de bains de vapeurs de mercure, de soufre, de cadmium ou de zinc, substances que l'on chauffe dans une étuve semblable à celle que Sainte-Claire Deville et Troost avaient déjà employée dans leurs recherches sur les densités de vapeurs. Le tube en porcelaine est mis en relation, d'une part avec une machine de Geissler qui permettra d'y faire le vide, d'autre part avec un tube manométrique destiné à donner la pression de l'atmosphère gazeuse de l'appareil à un instant quelconque. L'appareil ainsi disposé, on commence par y faire le vide, on porte le tube de porcelaine à 350°, puis à 440°, et l'on constate qu'à 440° seulement les cristaux commencent à se ternir. On élève ensuite la température de l'appareil à 860° dans la vapeur de cadmium; la pression intérieure augmente alors, puis se fixe à une valeur constante, qui est de 85^{mm}. Si à ce moment, par le jeu de la machine de Geissler, on enlève une partie du gaz mis en liberté, le manomètre accuse d'abord un abaissement de pression ; mais, la température restant toujours à 860°, cette pression augmente bientôt, pour se fixer à la même valeur de 85^{mm}. Le même phénomêne se reproduit aussi longtemps qu'il reste dans le tube de porcelaine du spath non décomposé. Le gaz que l'on retire de l'appareil est d'ailleurs complètement absorbé par KOH et formé, par suite, de CO^2 pur.

Le tube contient donc à ce moment du carbonate de calcium, de la chaux et de l'anhydride carbonique à une pression de 85^{mm}.

Si l'on refoule alors dans l'appareil du gaz carbonique de façon à augmenter la pression intérieure, il se produit une absorption



d'anhydride carbonique, et la pression diminue jusqu'à redevenir égale à 85^{mm}.

Il suit de là que cette pression de 85^{mm} est constante pour la température de 860°, et qu'elle limite la dissociation du carbonate de calcium, quel que soit d'ailleurs l'état de décomposition plus ou moins avancé de ce corps.

Si l'on élève maintenant la température à 1040° en plongeant le tube dans une atmosphère de vapeur de zinc à l'ébullition, la pression augmente et se fixe à 520^{mm}. On peut alors recommencer à faire le vide comme dans l'expérience relative à la température de 860°, et l'on constate encore que la pression de 520^{mm} est constante pour cette température de 1040°, quel que soit l'état de décomposition du carbonate de chaux. De même, si l'on refoule de l'anhydride carbonique dans l'appareil, la pression, après avoir augmenté momentanément, diminue pour se fixer à la même valeur de 520^{mm}.

Si, en présence de l'atmosphère de CO^2 dont la pression est de 520^{mm}, on laisse la température s'abaisser, la pression redevient égale à 85^{mm} à la température de 860°, puis diminue de plus en plus à mesure que la température s'abaisse pour devenir nulle à la température ordinaire, pourvu toutefois que l'abaissement ait lieu graduellement, c'est-à-dire que le carbonate de chaux et la chaux ne passent pas brusquement à la température ordinaire à laquelle l'anhydride carbonique sec est sans action sur la chaux.

Les phénomènes que nous venons de décrire permettent de rendre compte de divers faits qui paraissent inexplicables autrement que par les résultats que nous venons d'énumérer.

Nous avons constaté, en effet, que le vide favorise la dissociation du carbonate de calcium ; au-dessus de la température de 440° par exemple, et si l'on a soin d'enlever à chaque instant l'acide carbonique de l'appareil, la dissociation peut devenir complète.

Or un courant de gaz inerte, vapeur d'eau, azote, etc., doit produire le même effet que le vide, puisqu'on empêche ainsi la tension de dissociation de l'anhydride carbonique d'atteindre la valeur qui arrête la décomposition. Par là se trouve expliqué ce fait, observé autrefois par Gay-Lussac, que la décomposition du carbonate de calcium par la chaleur est favorisée par la présence de l'eau.

L'expérience de Hall reçoit de même une explication très rationnelle. Si l'on chauffe le spath d'Islande à la température de fusion de ce corps dans un appareil clos (un canon de fusil) contenant de l'acide carbonique à une tension supérieure à la tension de dissociation qui correspond à cette température, le sel ne peut se décomposer d'après ce qui a été dit plus haut ; il entre donc en fusion et cristallise de nouveau par refroidissement.

En résumé, les expériences de Debray montrent : 1° que la tension de dissociation du carbonate de calcium est constante avec la température ; 2° que cette tension croît avec la température ; 3° qu'un mélange de CO^3Ca et de CaO, enfermé dans un espace clos contenant une atmosphère d'acide carbonique et porté à une haute température, continue à se décomposer si la tension de CO^2 à cette température est inférieure à la tension de dissociation ; qu'il se forme au contraire du carbonate de calcium si CO^2 a une tension supérieure à la tension de dissociation à cette température.

Ce sont là tout autant de faits qui démontrent l'analogie, avancée précédemment et qui existe, quant aux lois qui régissent ces deux phénomènes, entre la vaporisation d'un liquide d'une part, la décomposition d'un corps par dissociation de l'autre. Cette analogie n'est pas, d'ailleurs, un fait isolé présenté par la dissociation d'un corps particulier, le carbonate de calcium ; il résultera, en effet, de ce qui va suivre qu'elle constitue un fait général démontré soit par des mesures de tension de dissociation, soit par les conséquences que l'on peut déduire des variations, supposées existant, de la tension de dissociation avec la température.

Carbonate de Baryum[1]. — Le carbonate de baryum résiste à une haute température ; cependant Abich a montré que, soumis à un violent feu de forge, il se décompose partiellement en donnant de très faibles quantités d'anhydride carbonique. Toutefois, si l'on vient à chauffer le carbonate de baryum avec du charbon, la décomposition s'effectue à la température du rouge; il se produit alors de l'oxyde de carbone et de la baryte caustique.

A cette même température, et sans charbon, la décomposition n'est pas appréciable.

Guidé par les idées que nous avons exposées sur la dissociation, Isambert a pensé que la tension de dissociation du carbonate de baryum est très faible au rouge et que l'oxyde de carbone, qui résulte de la réduction de l'anhydride carbonique par le charbon, agit en diluant CO^2, ce qui empêche la tension de dissociation de s'établir et rend possible par suite une décomposition plus complète du carbonate.

En conséquence un courant de gaz inerte, azote, air atmosphérique, oxyde de carbone, doit faciliter également la décomposition à la température du fourneau à réverbère.

Pour vérifier ces prévisions, Isambert place du carbonate de baryum dans un tube en porcelaine vernissé à l'intérieur et fait passer un courant de gaz inerte exempt d'acide carbonique. Un tube à dégagement conduit les gaz résultant de l'opération dans une solution de baryte. Si l'on chauffe alors le tube au rouge, au moyen du charbon de bois, on constate la formation de carbonate de baryum dans la solution de baryte.

Il s'est donc formé de l'anhydride carbonique par décomposition du carbonate de baryum du tube. Le gaz inerte, en empêchant CO^2 d'atteindre la tension de dissociation, a donc permis, conformément aux prévisions, d'augmenter la quantité de carbonate de baryum décomposé et par conséquent la quantité de CO^2.

[1] Isambert ; *C. R.*, t. LXXXVI, pag. 332.

Bioxyde de baryum. — L'oxyde de baryum BaO absorbe facilement l'oxygène de l'air pour donner du bioxyde BaO^2, mais ce dernier composé se dédouble au rouge en BaO et O. C'est là la base d'un procédé de préparation de l'oxygène que l'on a tenté de rendre industriel ; mais on a été arrêté par ce fait que l'oxyde de baryum formé se refuse à absorber de nouveau l'oxygène lorsqu'il a servi plusieurs fois. Cette bizarrerie ne tient cependant ni à la formation d'un hydrate, ni à la carbonatation partielle de la baryte, puisque l'oxyde de baryum provenant de la calcination de l'azotate est inapte à absorber l'oxygène même dès le début[1]. Il faut admettre plutôt une modification de la baryte sous l'influence de la calcination. Il était donc intéressant de savoir s'il ne serait pas possible de décomposer le bioxyde de baryum à une température inférieure à celle à laquelle on opère habituellement. Nous avons, en effet, dans le cas de la décomposition de BaO^2, deux réactions inverses qui tendent à se produire : dédoublement de BaO^2 en BaO et O et recombinaison de l'oxygène avec l'oxyde de baryum, ce qui constitue un véritable phénomène de dissociation que l'on peut espérer favoriser par des conditions convenables d'expériences, en lui appliquant les résultats établis précédemment.

Bien que l'on ne connaisse pas les diverses valeurs de la tension de dissociation du bioxyde de baryum à chaque température, imaginons, comme le fait Gaudin[2], que l'on puisse tracer la courbe de la tension de dissociation de BaO^2 et supposons que l'on porte un mélange de bioxyde de baryum et de protoxyde à une température θ, pour laquelle la tension de dissociation serait f par exemple ; admettons en outre la présence de l'oxygène dans l'appareil, ce qui est le cas lorsque l'on chauffe du bioxyde de baryum au contact de l'air atmosphérique.

[1] Boussingault ; *C. R.*, tom. LXXXIV, pag. 522.

[2] Gaudin ; *Chimie générale*, pag 288.

Si la tension de l'oxygène est supérieure à f, il y aura formation de bioxyde à la température θ de l'expérience ; si la tension du gaz libre est, au contraire, inférieure à f, il y aura dégagement d'oxygène. Ainsi donc, à une température supérieure, bien entendu, à la température de combinaison du protoxyde avec l'oxygène, on pourra, soit déterminer la formation de bioxyde (cas où la pression de l'oxygène est supérieure à la tension de dissociation de ce composé), soit obtenir la décomposition du bioxyde (cas où la pression de l'oxygène est inférieure à la tension de dissociation).

Donc, si l'on chauffe le bioxyde de baryum dans un appareil à préparation de l'oxygène, on pourra, à une même température, décomposer le bioxyde de baryum ou le reformer. Il sera dès lors possible, en produisant un vide partiel, d'éviter la surchauffe et la transformation de l'oxyde.

Boussingault a confirmé ces prévisions par l'expérience. Un tube rempli de bioxyde de baryum, et dans lequel on fait le vide, laisse déjà dégager de l'oxygène au rouge sombre. Du bioxyde de baryum chauffé au rouge sombre durant deux heures, au contact de l'atmosphère, n'a donné, au contraire, que quelques bulles de gaz dues à la dilatation de l'air de l'appareil.

Mais si l'on y fait le vide avec une trompe à mercure, on produit le dégagement d'oxygène et la décomposition complète du bioxyde de baryum.

Il faut de plus conclure de ce qui précède que le bioxyde de baryum ne peut exister au rouge sombre dans le vide. Si donc on fait le vide dans un tube contenant du bioxyde de baryum et chauffé au rouge, il se dégage de l'oxygène ; par refroidissement, d'ailleurs, l'oxygène dégagé est réabsorbé. Par suite, en élevant et abaissant successivement la température de l'appareil, on décompose ou l'on reforme le bioxyde. La décomposition peut, par ce moyen, se faire à la température du rouge sombre, et

le protoxyde garde la propriété de se recombiner énergiquement à l'oxygène.

Oxyde d'iridium[1]. — En étudiant l'action de la chaleur, en présence de l'oxygène de l'air, sur les métaux de la famille du platine, Deville et Debray ont montré que le platine lui-même ne s'unit directement à l'oxygène à aucune température.

Le rhodium et le ruthénium fournissent, comme l'arsenic et l'antimoine, des oxydes volatils, et à ce point de vue se rapprochent de ces métalloïdes.

Le rhodium, le palladium et l'iridium, chauffés dans un moufle dont la température n'est pas trop élevée se combinent à l'oxygène, mais leurs oxydes peuvent être décomposés à l'air libre quand on élève davantage la température.

L'oxyde d'iridium, en particulier, subit une véritable dissociation comme Debray et Deville l'ont montré en opérant de la manière suivante.

On fait l'opération en mettant l'oxyde dans une nacelle de porcelaine ; celle-ci est placée sur un chariot en platine que l'on introduit dans un tube en porcelaine dont l'une des extrémités est fermée par une plaque de verre mastiquée, tandis que l'autre est mise en communication, au moyen d'un tube de plomb et d'un tube de verre, d'une part avec une machine Geissler, d'autre part avec un tube manométrique qui plonge dans une cuve à mercure. Ceci fait, on s'assure que l'appareil est étanche aussi bien à froid qu'à une température élevée. Le tube en porcelaine est alors lui-même introduit dans un moufle que l'on place dans un fourneau chauffé à l'huile lourde ou au pétrole.

On chauffe d'abord le moufle jusqu'à ce que la tension de l'oxygène dégagé soit de 30 à 40 centim. et qu'elle revienne à la même valeur lorsqu'on a fait plusieurs fois le vide dans l'appareil.

[1] Deville et Debray ; *C. R.*, tom. LXXXVII, pag. 441.

On diminue alors l'écoulement de l'huile de houille jusqu'à ce que la pression de l'oxygène ne soit plus que de quelques millimètres et qu'elle demeure constante ; on note cette pression et l'on détermine la température.

En augmentant successivement le débit de l'huile, on peut obtenir des températures de plus en plus élevées et par conséquent des tensions de plus en plus fortes.

Les résultats ont été les suivants :

Temp. en degrés.	Tensions de l'oxygène en millim.
822°,8	5
1003°,3	203.27
1112°,0	710.69
1139°,0	745.

Si l'on fait le vide partiel au moment où l'on a atteint une pression constante, celle-ci se rétablit aussi longtemps qu'il reste dans l'appareil de l'oxyde d'iridium non décomposé.

La tension ne dépend donc que de la température.

Au-dessus de 1139°, la tension de dissociation étant supérieure à la pression atmosphérique, l'oxygène se dégage rapidement à travers le mercure, et on trouve dans la nacelle de l'iridium.

Au point de vue pratique, il résulte de cette étude que, la force élastique de l'oxygène dans l'air étant de 52 millim., l'oxyde d'iridium chauffé à l'air se décomposera à partir de 860° environ, température à laquelle la tension de dissociation atteint 52 millim.

Deville a également montré que l'oxyde cuivreux se dissocie partiellement sous l'action de la chaleur.

Il convient de rapprocher de ces phénomènes de dissociation des oxydes les réductions, effectuées par Moissan (C. R., tom. CXV, pag. 1273), sur des oxydes métalliques très difficilement réductibles. On sait que le procédé employé pour réaliser en réduction consiste dans l'emploi d'un *four électrique,* très ingénieusement combiné et qui constitue un nouveau et puissant moyen d'ac-

tion, grâce auquel se trouve reculée, dans une large mesure, la limite jusqu'à laquelle il devient possible d'agir par l'expérimentation sur les composés chimiques.

S'il est vrai que, dans cette réduction opérée par des courants de haute tension en présence du carbone, celui-ci agit grâce à l'énorme élévation de la température (3500°) développée par l'arc électrique, il est probable aussi que la réduction est facilitée par un commencement de dissociation des oxydes métalliques. Le charbon empêcherait ainsi à chaque instant la tension de l'oxygène mis en liberté d'atteindre le volume de la tension limite de la dissociation à la température de 3500, et la dissociation pourrait dès lors être complète.

Moissan a pu d'ailleurs réduire complètement l'oxyde de cuivre par la seule action de la chaleur que développe l'arc électrique, et c'est là une preuve de l'existence de la dissociation au moment de la réduction des oxydes regardés jusqu'alors comme irréductibles, tels que la chaux, la baryte, le strontium, l'aluminium, etc.

Minium [1]. — Ce composé se prépare, en faisant passer de l'air sur du protoxyde de plomb ou litharge, d'après la réaction :

$$3\,PbO + O = Pb^3O^4 ;$$

mais la réaction inverse

$$Pb^3\,O^4 = 3\,PbO + O$$

peut également se produire.

Les lois de la dissociation permettent encore de rendre compte de ces deux réactions inverses.

En effet, dans l'air qui se trouve, au moment de l'expérience, à une pression H, la tension de l'oxygène seul est sensiblement $\frac{H}{5}$.

Or, soit t la température à laquelle le minium possède une tension

[1] Gaudin ; *Chimie générale.*

de dissociation égale à $\frac{H}{5}$; toutes les fois que la température, au moment de l'expérience, sera inférieure à *t*, la tension de dissociation étant elle-même inférieure à $\frac{H}{5}$, le minium se formera; si l'on chauffe au contraire à une température supérieure à *t*, la tension de dissociation du composé étant, dans ces conditions, supérieure à $\frac{H}{5}$, le minium se décomposera en litharge et oxygène.

MANGANATE DE POTASSIUM. — Le permanganate de potassium chauffé se dédouble d'après la réaction :

$$MnO^4K^2 = MnO^2 + K^2O + O;$$

mais, inversement, l'oxygène passant sur un mélange de bioxyde de manganèse et de potasse produit la réaction :

$$MnO^2 + K^2O + O = MnO^4K^2.$$

Cette réaction est la base de l'un des procédés de préparation industrielle de l'oxygène. Après avoir chauffé le permanganate pour le décomposer, on soumet le mélange de MnO^2 et K^2O à l'action d'un courant d'air, afin de régénérer le manganate. L'explication de ces deux réactions inverses est donnée encore par les lois de la dissociation.

En effet, soit encore *t* la température à laquelle la tension de dissociation de MnO^4K^2 est égale à $\frac{H}{5}$. Il y aura formation de MnO^4K^2 ou décomposition de ce corps, suivant que la température de l'expérience sera inférieure ou supérieure à *t*.

II. — Variation de la tension de dissociation dans les systèmes hétérogènes.

A. — Variation de la tension de dissociation dans les hydrates.

Hydrates salins. — Lorsqu'on évapore la solution aqueuse d'un corps, il arrive un moment où, par refroidissement, cette solution laisse déposer des cristaux. Ceux-ci se forment, tantôt sans retenir de l'eau, on les dit *anhydres*, tantôt en retenant un certain nombre de molécules de ce liquide, molécules qui font partie constituante de l'édifice cristallin, lequel ne peut donc exister sans ces molécules d'eau dite de *cristallisation*. Parmi les corps de la première catégorie, nous citerons le chlorure de sodium; parmi ceux de la seconde, et ils sont très nombreux, se trouvent les hydrates salins, les hydrates de base ou d'acide, etc.

Ces derniers hydrates, abandonnés dans des conditions convenables de température, perdent leur eau de cristallisation lorsque l'état hygrométrique de l'atmosphère remplit certaines conditions sur lesquelles nous allons bientôt revenir (efflorescence).

Inversement, les sels anhydres susceptibles de fournir des sels hydratés, lorsqu'on les place dans une atmosphère dont l'état hygrométrique sera défini plus loin, peuvent, à la même température à laquelle ils se déshydratent, absorber l'humidité de l'atmosphère, former des hydrates cristallisés et même tomber en déliquium, c'est-à-dire fournir une solution aqueuse plus ou moins saturée (déliquescence).

Ici encore, nous avons donc deux réactions inverses qui, pour une même température et dans un espace restreint, tendent à se limiter réciproquement et constituent donc un phénomène de dissociation.

Ces phénomènes de déshydratation et d'hydratation ont été tout d'abord étudiés par Debray sur les phosphates de sodium hydra-

tés $PO^4Na^2H,12H^2O$ et $PO^4Na^2H,7H^2O$. Ils ont conduit le savant chimiste à des conclusions d'une haute importance, puisqu'ils lui ont permis, d'une part d'affirmer l'existence des hydrates comme espèce définie, d'autre part de démontrer l'existence de divers hydrates contenant un nombre plus ou moins grand de molécules d'eau. Enfin, passant de là aux phénomènes de déliquescence et d'efflorescence, Debray a pu fixer les conditions nécessaires pour qu'un même sel présente ces deux phénomènes inverses.

Hydrates de phosphates de sodium. — Le point de départ des recherches de Debray[1] a été l'observation suivante, que Mitscherlitch avait faite en 1844. Si l'on place des cristaux de sulfate de sodium hydratés dans le vide barométrique à 9°, la colonne mercurielle subit une dépression de 2 lignes 1/2, parce qu'une partie de la vapeur d'eau combinée passe à l'état gazeux. Cependant l'eau introduite dans une chambre barométrique, et à la même température de 9°, produit une dépression de 4 lignes.

Il résulte de là que la force d'affinité de l'eau pour le sulfate de sodium à cette température peut en quelque sorte être appréciée par la pression d'une colonne de mercure de 2 lignes 1/2, ce qui représente environ 1/12 de livre par pouce carré.

Si l'on fond du sulfate de soude cristallisé avec $10H^2O$ à 33°, pendant toute la durée de la fusion, on n'observe pas de changement dans la tension de la vapeur d'eau. Il en est de même pour le carbonate de sodium cristallisé avec dix molécules d'eau et fondu à 34°,5. L'hyposulfite de sodium lui-même, chauffé à 48°, offre aussi une tension de vapeur d'eau constante pendant toute la durée de la fusion. Ce fait n'a rien de surprenant pour l'hyposulfite de sodium à $5H^2O$, lequel subit facilement la surfusion comme la glace ; mais on pourrait s'attendre à un autre résultat

[1] *C. R.*, tom. LXXIX, pag. 890.

avec $SO^4Na^2, 10H^2O$ à 33°, puisque ce sel se dépose de ses solutions à l'état anhydre. Ce changement d'état, qui se manifeste à 33°, n'est donc pas accusé par une variation dans la tension de la vapeur d'eau. Tous ces hydrates salins se dé-hydratent ou s'effleurissent sous l'influence de la température, en suivant les lois qui président à la décomposition du carbonate de calcium, lois établies par Debray ainsi que nous l'avons indiqué.

Les phénomènes ne sont pas aussi simples lorsqu'on s'adresse au phosphate de sodium hydraté à 12 molécules d'eau. Pour comprendre ce qui se passe alors, disons d'abord que le phosphate de sodium peut se combiner à l'eau en deux proportions pour donner les hydrates $PhO^4Na^2H, 12H^2O$ et $PhO^4Na^2H, 7H^2O$.

Le premier de ces sels se dépose d'une solution saturée de phosphate de sodium à la température ordinaire ; les cristaux du second peuvent, au contraire, prendre naissance lorsque la cristallisation a lieu à 31°.

Examinons successivement l'action de la chaleur sur ces deux hydrates. Pour étudier cette action, Debray[1] a employé un réservoir en verre relié d'une part à un manomètre, d'autre part à une machine à faire le vide. Il introduit du phosphate de sodium $PhO^4Na^2H, 12H^2O$ dans le réservoir, fait le vide aussi complètement que possible, puis interrompt la communication entre le réservoir et la machine. L'appareil ainsi préparé est plongé tout entier dans un bain liquide dont on peut faire varier la température, et une glace en verre à faces parallèles permet de lire le dénivellement des deux branches du manomètre. On constate alors que la tension de l'atmosphère du récipient augmente avec la température. Voici d'ailleurs les diverses valeurs de cette tension à des températures diverses :

[1] *C. R.*, tom. LXXX, pag. 194.

Températures	Tensions de la vapeur d'eau en millimètres de mercure.
12°,3	7.4
16°,3	9.9
20°,7	14.1
24°,9	18.2
31°,5	30.2
36°,4 (sel fondu)	39.5
40°,0	50.0

Lorsque, dans une expérience, la température a atteint 40° et la pression 50 millim. de mercure, on constate, si on laisse refroidir lentement l'appareil, que la tension diminue et repasse par les mêmes valeurs pour les mêmes températures.

On peut, en outre, effectuer, avec ce phosphate à $12H^2O$, les mesures effectuées par Debray relativement à la tension de dissociation du carbonate de calcium à diverses températures.

Portons, par exemple, l'appareil, préparé comme nous l'avons indiqué, à une température de 24°,9; nous constaterons que la tension de la vapeur d'eau atteint $18^{mm},2$ de mercure.

Si nous faisons alors le vide dans l'appareil, la pression y diminue; mais si l'on interrompt la communication avec la machine pneumatique, la tension reprend bientôt sa valeur primitive $18^{mm},2$. Par suite, la tension de la vapeur d'eau ne dépend que de la température de l'appareil, et non de l'état de la décomposition du sel hydraté, aussi longtemps qu'il existe du phosphate hydraté $PO^4Na^2H,12H^2O$.

Après avoir ainsi décomposé une certaine quantité d'hydrate, l'appareil étant toujours maintenu à 24°,9, refoulons de la vapeur d'eau en quantité suffisante pour transformer tout le sel déshydraté en hydrate avec 12 molécules d'eau, et nous constaterons que la pression, après avoir augmenté dans l'appareil, diminue jusqu'au moment où elle reprend la valeur primitive de $18^{mm},2$.

Si l'on porte alors l'appareil à la température de 31°,5 par

exemple, la tension de la vapeur atteint 30^{mm},2. Il y a lieu tout d'abord de se demander si cette augmentation de pression ne provient pas simplement de la dilatation de la vapeur d'eau contenue dans l'appareil. Or si l'on connaît le volume V de l'appareil, la pression primitive 18^{mm},2, la température initiale 24°,9 et la température finale 31°,5, il est facile de déterminer par les formules classiques la valeur qu'atteindrait par simple dilatation la pression de la vapeur d'eau préexistant. On constate ainsi que cette valeur est toujours inférieure à la pression 30^{mm},2 constatée par l'expérience à la température de 31°,5. L'augmentation de pression n'est donc pas due seulement à un phénomène de dilatation, mais encore à une nouvelle quantité de vapeur d'eau qui a pris naissance par la déshydratation d'une quantité proportionnelle de phosphate de sodium hydraté à 12 molécules d'eau.

Si inversement, après avoir atteint la température de 31°,5 on laisse refroidir l'appareil à 24°,9, la pression se fixe de nouveau à 18^{mm},2. Un calcul fort simple, analogue au précédent, permettrait de s'assurer comme ci-dessus que cette diminution de pression est due non seulement à l'abaissement de température de la vapeur d'eau, mais encore à la combinaison d'une certaine quantité de cette vapeur avec le sel déshydraté dans l'opération précédente.

Il résulte de ce qui précède que le phosphate de sodium hydraté à 12 molécules d'eau se conduit, sous l'influence de la chaleur, comme un système hétérogène. La tension de la vapeur d'eau est constante pour une même température, quel que soit l'état de décomposition plus ou moins avancé de l'hydrate, et cette tension limite de la déshydratation augmente avec la température.

En étudiant le phosphate de sodium cristallisé à 7 molécules d'eau, Debray est arrivé à des résultats semblables ; la tension de dissociation de cet hydrate, pour une température donnée, est d'ailleurs toujours inférieure à celle qui correspond à l'hydrate à $12H^2O$, ainsi que le montre le tableau suivant :

Températures	Tensions de la vapeur d'eau en millim. de mercure
12°,3	4.8
16°.3	6.9
20°,7	9.4
24°,9	12.9
31°,5	21.3
36°,4	30.5
40°,0	41.2

Ces résultats vont nous permettre d'interpréter certaines particularités présentées par la déshydratation du phosphate de sodium à 12 molécules d'eau.

Reprenons pour cela l'appareil qui a servi à Debray, plaçons-y du phosphate à 12 H^2O, et portons-le à 31°,5 par exemple, après avoir fait le vide. Nous constaterons, on le sait, que la tension acquiert la valeur de $30^{mm},2$ de mercure, valeur qui se rétablit, chaque fois que l'on fait de nouveau le vide dans l'appareil, aussi longtemps qu'il existe, dans la masse, du phosphate à 12 molécules d'eau.

Afin de pouvoir représenter facilement le phénomène par une courbe, nous pouvons supposer que, au lieu de faire le vide, on fait augmenter le volume de l'appareil dans lequel s'opère la dissociation. Il résulte alors de ce qui précède que, si cette augmentation se produit, la pression intérieure se reproduira aussi longtemps qu'il existera dans l'appareil une quantité d'hydrate à 12 H^2O telle qu'elle puisse fournir, par dissociation, une quantité suffisante de vapeur d'eau pour maintenir la tension de cette vapeur à $30^{mm},2$. Par suite, la courbe qui donnerait la valeur de la pression en fonction du volume, à une température constante, sera une ligne droite parallèle à l'axe des volumes. Supposons maintenant que, la température restant invariable, le volume actuel de l'appareil soit tel, par rapport à la quantité de phosphate à 12 H^2O, que tout le sel dissocié maintienne à peine la tension

à la valeur $30^{mm}.2$ qui correspond à la température 31°,5, et imaginons que l'on augmente de nouveau le volume. La tension diminuerait dans ces conditions jusqu'à ce qu'elle eût atteint une nouvelle valeur qui se maintiendrait constante à son tour ; la courbe considérée ci-dessus reprendrait, après une chute, une direction parallèle à l'axe des volumes, mais avec une valeur moindre de l'ordonnée.

Or, au moment de la chute, il reste dans l'appareil un hydrate contenant sensiblement 47 % d'eau, ce qui correspond à la formule $PO^4Na^2H,7H^2O$. Ainsi, par déshydratation du sel à 12 molécules d'eau, il s'est formé un sel à 7 molécules d'eau, celui-là même qui prend naissance dans une solution saturée de phosphate de sodium cristallisant à 31°. Cette transformation est représentée par l'équation :

$$PO^4Na^2H,12H^2O = PO^4Na^2H,7H^2O + 5H^2O.$$

Aussi longtemps qu'il y a eu dans l'appareil de l'hydrate à $12H^2O$, le sel à $7H^2O$ résultant de la dissociation du précédent n'a pu lui-même se dissocier, puisque le premier maintenait dans l'appareil une tension de vapeur d'eau de $30^{mm},2$ à la température de 31°,5, tension supérieure à celle du composé à $7H^2O$, qui est de $21^{mm},3$ à la même température ; mais, à partir du moment où tout le premier hydrate a été dissocié, la pression de la vapeur diminuant toujours à cause de l'augmentation supposée du volume de l'appareil, la tension de la vapeur d'eau finit par y être inférieure à $21^{mm},3$; l'hydrate à $7H^2O$ a commencé alors à se dissocier à son tour en PO^4Na^2H et H^2O. Si la capacité de l'appareil augmentait encore, la tension resterait alors invariable jusqu'au moment où tout l'hydrate à $7H^2O$ serait décomposé en PO^4Na^2H et H^2O.

A partir de ce moment et pour une nouvelle augmentation de volume, la pression suivrait la loi ordinaire relative aux vapeurs dont la température reste constante.

Il résulte de ce qui précède que la chute de la courbe de dissociation d'un hydrate, à une température constante, indique la formation et le commencement de la dissociation d'un sel moins hydraté que le précédent ; par suite on pourra conclure à l'existence d'un nombre de ces hydrates égal au nombre des chutes de la courbe lorsqu'on passera du degré extrême d'hydratation à la déshydratation totale.

Ajoutons que Debray fait remarquer dans son mémoire que, si la dissociation du carbonate de calcium n'offre pas de particularités semblables à celles que nous venons de signaler, cela tient uniquement à ce qu'il n'existe pas de composé intermédiaire entre CO^3Ca et $CO^2 + CaO$. Mais il est probable que l'étude du bicarbonate de calcium offrirait les mêmes particularités que les hydrates parce que la décomposition de ce sel $(CO^3H)^2Ca$ en $CO^2 + H^2O + CaO$ se ferait en deux phases. La première amènerait la décomposition représentée par la formule

$$(CO^3H)^2Ca = CO^3Ca + H^2O + CO^2,$$

la seconde, la décomposition indiquée par la formule :

$$CO^3Ca = CaO + CO^2.$$

Toutefois, le bicarbonate de calcium se décomposant totalement à une température inférieure à celle où commence la décomposition du carbonate neutre, on ne pourrait arriver à réaliser ces réactions qu'en partant d'un état initial obtenu en comprimant fortement un mélange de CO^2 et H^2O au-dessus du bicarbonate.

Wiedmann[1] avait déjà publié en 1874 les tensions de dissociation des sulfates hydratés de magnésium, de zinc, de cobalt, de nickel et de fer.

[1] *Poggendorff's Annalen, Jubelband*, pag. 474, en extrait dans *Chemichen Centralblatt*, tom. V, pag. 210, et dans *Bul. Soc. chim.*, tom. XXII, pag. 259.

Efflorescence et déliquescence. — Il est nécessaire d'indiquer ici les conséquences qui résultent de cette dissociation des sels hydratés.

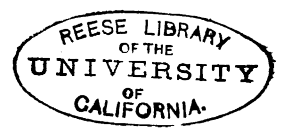
Certains de ces composés ont la propriété de se déshydrater lorsqu'on les abandonne dans l'atmosphère ; ce sont les sels dits *efflorescents*. D'autres, privés de leur eau de cristallisation, ont la propriété, dans les mêmes conditions, d'absorber l'eau de l'atmosphère ; ils sont dits *déliquescents*.

Il est facile d'abord de voir qu'il n'y a pas de sels déliquescents ou efflorescents d'une façon absolue. Considérons, en effet, le phosphate de sodium à $12H^2O$ partiellement déshydraté et placé dans l'atmosphère à une température donnée, 20°7 par exemple. La tension de dissociation, à cette température, est $14^{mm},1$. Si donc la tension de la vapeur d'eau dans l'atmosphère est inférieure à $14^{mm},1$, le sel perdra son eau de cristallisation et sera efflorescent au point d'abandonner 5 molécules d'eau ; mais si l'état hygrométrique de l'atmosphère est tel que la tension de la vapeur d'eau y soit supérieure à $14^{mm},1$, le sel déshydraté absorbera de la vapeur d'eau. Ainsi un même sel pourra se déshydrater ou s'hydrater, suivant l'état hygrométrique de l'atmosphère et suivant la température.

Nous allons d'ailleurs pouvoir étudier de plus près la question de l'efflorescence et de la déliquescence, grâce aux recherches de Lescœur[1].

Soit un sel anhydre mis en présence de l'air atmosphérique dans lequel la tension de la vapeur d'eau est f, et supposons que la température soit telle que f soit supérieure, par exemple, à la tension de dissociation du composé le moins hydraté. Le sel absorbera de la vapeur d'eau, et comme, malgré cela, la tension de la vapeur restera constante dans l'atmosphère, ce sel s'hydratera jusqu'à se transformer en entier en ce composé le moins

[1] *C. R.*, tom. CIII, pag 1260.





hydraté. L'hydratation s'arrêtera là si la tension de dissociation de l'hydrate immédiatement supérieur est plus forte que la tension f de la vapeur d'eau dans l'atmosphère ; mais si ce second hydrate a lui-même une tension de dissociation inférieure à f, cet hydrate se formera à son tour. Les mêmes phénomènes continueront à se produire pour les autres hydrates jusqu'au moment où l'un d'entre eux aura une tension supérieure à f.

Admettons cependant qu'aucun d'eux n'ait une tension de dissociation aussi forte, et que de plus la solution saturée de sel possède elle-même, dans le vide, une tension inférieure à f. Les divers hydrates possibles s'étant successivement formés, le sel tombera réellement dans ce cas en déliquescence. Le sel solide passera donc à l'état liquide, et l'absorption de la vapeur d'eau de l'atmosphère cessera seulement lorsque la tension de vapeur de la solution de plus en plus étendue qui prend naissance sera égale à f. Une dissolution possédant une tension de vapeur d'autant plus forte qu'elle est moins riche en sel, il arrivera, en effet, toujours un moment où la solution considérée ci-dessus cessera d'absorber la vapeur d'eau.

Inversement, soit une solution saline, dont la tension est f, dans une atmosphère dont la tension de vapeur d'eau est φ ; tant que f sera supérieure à φ, la solution émettra des vapeurs et se concentrera par cela même ; l'émission de vapeur continuera jusqu'au moment où la tension f, qui diminue par suite même de la concentration, atteindra la valeur φ. Mais si la tension de vapeur de la solution saturée elle-même est supérieure à cette valeur φ, l'émission de vapeur continuera, même après la saturation ; il se formera dès lors des hydrates successifs jusqu'au moment où le dernier hydrate formé possèdera une tension de dissociation au moins égale à φ. Si aucun des hydrates ne réalise cette condition, la déshydratation se poursuivra jusqu'à ce que le sel soit devenu anhydre.

C'est pour tenir compte des indications précédentes que l'on

sépare, par exemple dans la formule du phosphate le plus hydraté, les divers groupes de molécules d'eau qui correspondent à des degrés différents d'hydratation. Le phosphate de sodium à $12H^2O$ pourra dès lors s'écrire :

$$(PhO^4Na^2H,7H^2O)\ 5H^2O.$$

Des phénomènes de dissociation analogues aux précédents ont permis, comme dans le cas des hydrates de phosphates, de confirmer l'existence d'hydrates déjà connus, d'indiquer la formation d'hydrates nouveaux et de déterminer en quelque sorte, comme ci-dessus, le nombre des molécules d'eau qui, dans les divers cas, sont retenues avec la même affinité. Nous allons, en particulier, citer, à ce point de vue, un certain nombre d'hydrates.

Hydrates de chlorure de baryum. — Lescœur [1] n'a pu mettre en évidence l'hydrate $BaCl^2,6H^2O$, mais il admet l'existence de ce composé à cause de la faculté que possède un cristal de $CaCl^2,6H^2O$ de faire cristalliser une solution de chlorure de baryum sursaturée.

La dissociation lui a permis en outre de montrer la formation de $BaCl^2,2H^2O$, dont l'existence avait été déduite par Thomsen [2] de l'inégalité des quantités de chaleur dégagées par l'addition successive de deux molécules d'eau au chlorure de baryum anhydre et que Muller-Erzbach [3] avait également signalé.

Lescœur a également obtenu le chlorure $BaCl^2,H^2O$; cet hydrate se forme avec facilité quand on place le sel hydraté ordinaire dans une étuve à 60 ou 65°. Dans ces conditions, $BaCl^2,2H^2O$ s'effleurit assez rapidement ; au contraire, $BaCl^2,H^2O$ s'effleurit à peine ou demeure inaltéré suivant l'état hygrométrique.

[1] *B. S. Ch.*, tom. XLVIII, pag. 29.
[2] Thomsen ; *Recherches thermochimiques*, tom. III, pag. 160.
[3] *D. Ch. G.*, tom. XIX, pag 127.

Hydrates de sulfate de cuivre. — Lescœur [1] a constaté par la dissociation l'existence des hydrates suivants :

$SO^4Cu,5H^2O$, qui se dépose en cristaux bleu saphir par refroidissement d'une solution chaude de sulfate de cuivre ;

$SO^4Cu,3H^2O$, que Berzélius avait préparé en laissant effleurir le vitriol bleu à la température ordinaire ;

SO^4Cu,H^2O, terme de la dissociation à 100° des composés qui précèdent.

Aluns. — Maumené ayant attribué à l'alun 24 molécules d'eau de cristallisation, Lescœur et Mathurin [2] ont appliqué la dissociation à la vérification de la formule de ces hydrates.

Alun de potasse. — Il cristallise avec $24H^2O$, mais fournit par déshydratation un alun à $6H^2O$. De plus, les tensions de dissociation montrent qu'à 15° l'alun n'est ni déliquescent ni efflorescent.

Alun de chrome. — Les mêmes chimistes admettent un alun à $24H^2O$ et un autre à $12H^2O$. Celui-ci se prépare sans difficulté en abandonnant l'alun de chrome ordinaire sur l'acide sulfurique. Ils n'ont pu déterminer l'existence d'aucun autre hydrate inférieur. Muller-Erzbach signale aussi l'alun à $12H^2O$.

Alun d'ammoniaque. — La dissociation permet d'affirmer l'existence des aluns à 24 et à $6H^2O$.

Toutefois Muller-Erzbach [3] a pensé que 16 des molécules d'eau de cristallisation de l'hydrate à $24H^2O$ sont retenues moins énergiquement que les 8 autres. De plus, l'alun à $8H^2O$ pourrait perdre également 1 ou 2 molécules d'eau avec une tension de dissociation particulière, les 6 dernières molécules d'eau étant retenues d'une façon plus énergique.

[1] *C. R.*, tom. CII, pag. 466, 1886.

[2] *Bul. Soc. chim.*, tom. L, pag. 33.

[3] *D. Ch. G.*, tom. XIX, pag. 2877, en extrait dans le *Bulletin de la Société Chimique*, tom. XLVII, pag. 178.



Alun de sodium. — Il cristallise aussi avec $24H^2O$, mais paraît retenir plus énergiquement 12 d'entre elles.

AZOTATES HYDRATÉS.— *Azotates de calcium.*— Muller-Erzbach [1] a déterminé l'hydrate $(AzO^3)^2Ca4H^2O$ qui donnerait successivement $(AzO^3)^2Ca3H^2O$ et $(AzO^3)^2Ca2H^2O$.

La formule serait donc $\{[(AzO^3)^2Ca,2H^2O],H^2O\}H^2O$.

Nitrate de strontium. — $(AzO^3)^2Sr,4H^2O$. Il perd toute son eau sans fournir d'hydrates inférieurs.

Nitrate de zinc. — $(AzO^3)^2Zn,6H^2O$, dont on peut représenter la constitution par la formule

$$\{[(AzO^3)^2Zn,3H^2O],H^2O\},2H^2O.$$

Graham, en chauffant ce sel à 100°, avait obtenu l'hydrate à $3H^2O$.

Hydrates métalliques — HYDRATE DE STRONTIUM SrO^2H^2, $8H^2O$. — Il perd, d'après Muller-Erzbach [2], d'abord une molécule d'eau en donnant $SrO^2H^2,7H^2O$; celui-ci donne un second hydrate par perte de 5 molécules. L'hydrate à $8H^2O$ peut donc s'écrire $[(SrO^2H^2,H^2O),6H^2O]H^2O$.

HYDRATE DE BARYUM $BaO^2H^2,8H^2O$. — Le même auteur a étudié la tension de dissociation de ce composé et déterminé l'existence d'hydrates à 1,2,7,8 molécules d'eau :

$$\{[(BaO^2H^2,H^2O),H^2O],5H^2O\},H^2O.$$

Hydrates d'acide. — Lescœur [3] a montré que, indépendamment de l'hydrate d'acide oxalique $C^2O^4H^2$, $2H^2O$, il doit y

[1] *D. Ch. G.*, tom. XIX, pag. 2874, en extrait dans le *Bulletin Soc. Chim.*, tom. XLVII, pag. 178.

[2] *D. Ch. G.*, tom. XXI, p. 2222, en extrait dans le *Bul. Soc. chim.*, tom. I, pag. 37, 1889.

[3] *Bull. Soc. ch.*, tom. XLVIII, pag. 112.

avoir un autre hydrate contenant une quantité d'eau plus considérable.

L'hydrate $C^2O^4H^2, 2H^2O$ contient toute son eau de cristallisation en un seul bloc ; il peut s'hydrater ou s'effleurir suivant l'état hygrométrique.

Ce corps a été proposé en 1852 par Mohr pour faire des solutions acides titrées ; on admet qu'il contient alors ses deux molécules d'eau de cristallisation. Cependant Edmann, Wlinckler, Hampse, avaient déjà fait remarquer que l'acide cristallisé contient généralement plus d'eau que ne le comporte sa formule, ce qui fausse les indications fournies par les solutions titrées. L'usage de l'acide oxalique anhydre n'est pas plus exact.

Si l'on place les cristaux d'acide oxalique à deux molécules d'eau sous une cloche contenant de l'acide sulfurique à 53° Beaumé, l'acide ne s'effleurit pas et perd seulement l'eau en excès sur les deux molécules de cristallisation. Cet excès provient de l'hydrate supérieur dont Lescœur prévoit l'existence, hydrate dont la tension de dissociation est plus faible que la tension de la vapeur d'eau dans l'atmosphère.

B. — Variation de la tension de dissociation dans les hydrures.

Différence entrela di ssolution et la combinaison. — De l'étude de la dissociation des combinaisons chimiques, il résulte que la constance de la tension de dissociation est caractéristique d'une combinaison. Mais l'étude des hydrates nous a montré que, si l'on part d'une solution étendue de sel portée à une certaine température *t*, cette solution émet des vapeurs dont la tension va en diminuant à mesure que l'on fait le vide un plus grand nombre de fois, c'est-à-dire à mesure que la concentration de la solution augmente, jusqu'au moment où l'on atteint la saturation de la solution. A partir de ce moment, la tension reste

constante, par suite de la cristallisation d'une partie du sel, jusqu'à ce que toute l'eau de dissolution ait disparu. La tension prend alors une nouvelle valeur constante qui, dans certains cas, peut, il est vrai, se confondre avec la tension de la solution saturée, mais qui est caractéristique du premier hydrate formé. Ainsi la constance de la tension de dissociation permet de distinguer un composé défini d'une dissolution.

Telles sont les considérations par lesquelles on est arrivé à déterminer la nature du phénomène de l'absorption de l'hydrogène par des métaux tels que le palladium, etc. Les conclusions auxquelles on est arrivé paraîtront d'ailleurs mieux établies si nous comparons les résultats obtenus avec les hydrures métalliques à ceux que fournit l'étude de l'absorption des gaz par le charbon, résultats que nous indiquerons d'abord.

Le charbon, et en particulier le charbon de bois, a la propriété de condenser les gaz dans ses pores. Afin de déterminer la nature de ce phénomène, Isambert a opéré comme il suit.

Un morceau de charbon bien calciné est chauffé au rouge dans le vide afin de chasser tout le gaz qu'il peut contenir. Ce charbon est alors saturé, après refroidissement dans le vide, de gaz ammoniac qui se condense dans les pores du corps avec dégagement de chaleur, fait qui est considéré comme l'une des manifestations de la combinaison. Le charbon est ensuite introduit dans un appareil à dissociation, où l'on fait le vide et que l'on chauffe; le gaz ammoniac se dégage ainsi et acquiert une certaine tension. Si l'on refait le vide, on constate que la tension du gaz dégagé a une valeur inférieure à la précédente, et une diminution de pression se produit après chaque épuisement nouveau du gaz dégagé.

Dans les expériences d'Isambert, les tensions ont varié, à 190° et à 100°, comme l'indique le tableau suivant:

190° Tensions en millim. de mercure.	100° Tensions en millim. de mercure.
226	358
188	214
164	191
138	141
123	118
104	104
94	89
88	71
	61

L'absorption du gaz ammoniac par le charbon apparaît donc ainsi comme un simple phénomène de condensation, et la chaleur qui en résulte est due à la condensation elle-même et non à une combinaison.

En étudiant de la même manière la tension d'une solution d'ammoniaque, Isambert a également montré que cette solution ne contenait pas l'hydrate AzH^4OH; il serait toutefois possible que cet hydrate se formât dans des conditions convenables de température et de pression.

Hydrure de palladium. — Depuis longtemps déjà, Graham avait observé que, si l'on électrolyse de l'eau acidulée en prenant comme cathode une lame de palladium et comme anode une lame de platine, tandis que le dégagement d'oxygène au pôle positif est visible, on ne voit aucune bulle d'hydrogène au pôle négatif.

En outre, la lame de palladium s'incurve en tournant la convexité de sa courbure du côté de la lame de platine, puis se déforme davantage si le courant continue à passer. Cette lame de palladium ainsi préparée, séparée du liquide et de la pile et chauffée, abandonne de l'hydrogène en reprenant sa forme primitive. Etait-ce là un simple phénomène de condensation

dans les pores de la lame de palladium, comme celui que présente le charbon en présence de l'ammoniaque, ou a-t-on ici une combinaison ? La réponse à ces questions a été trouvée par Troost et Hautefeuille[1].

Pour répéter les expériences de ces deux éminents chimistes, on commence par saturer une lame de palladium par de l'hydrogène, soit en mettant cette lame au pôle négatif d'une pile, soit en la chauffant légèrement dans une atmosphère de ce gaz. On introduit alors la lame, préalablement séchée, dans un appareil à dissociation, relié, d'une part avec un manomètre à mercure, d'autre part avec une trompe à raréfier les gaz. On fait le vide dans l'appareil, on place celui-ci dans un bain-marie à température invariable, et l'on constate qu'il s'établit alors une certaine tension. Après avoir refait le vide, la nouvelle tension obtenue est inférieure à la première, et un nouvel abaissement de tension suit chaque nouvelle raréfaction du gaz, jusqu'au moment où une certaine tension, inférieure à toutes les autres, prend naissance, tension qui dès lors reste constante quelle que soit la quantité de gaz que l'on enlève, pourvu que le palladium restant contienne assez d'hydrogène pour saturer le volume de l'appareil à cette température.

Ceci revient à dire que, l'appareil étant porté à une température t, si l'on augmente indéfiniment son volume dans des proportions suffisantes, la tension de l'hydrogène diminue d'abord et devient constante ensuite, si bien que la courbe qui représente les variations de la tension de dissociation du palladium hydrogéné en fonction du volume pour une température t, se rapproche au début de l'axe des volumes pour affecter bientôt la forme d'une droite parallèle à cet axe.

La variation de la tension de dissociation peut s'expliquer

[1] *C. R.*, tom. LXXVIII, pag. 686, en extrait dans le *Bulletin de la Soc. chim.*, tom. XXII, pag. 118, 1874.

comme celle de la variation de la tension des hydrates considérée à partir d'une solution plus ou moins étendue.

Tout d'abord, le palladium saturé d'hydrogène abandonne une partie de celui-ci qu'il retenait simplement à l'état de dissolution; de là la variation de tension de ce gaz. Mais, si une partie du gaz est à l'état de combinaison, lorsque tout l'hydrogène dissous se sera dégagé, l'hydrure de palladium se dissociera, en suivant la loi de la constance de la tension relative aux systèmes hétérogènes. Cette explication est d'ailleurs confirmée par le fait suivant: on prend une lame de palladium saturée d'hydrogène comme précédemment, puis on l'abandonne dans le vide à une température notablement inférieure à 20°, température à laquelle la combinaison de palladium et d'hydrogène proprement dite a une tension de dissociation sensiblement nulle. Le composé perd, dans ces conditions, tout l'hydrogène dissous. On soumet ensuite le résidu à une température constante dans l'appareil à dissociation, et l'on constate que, quel que soit l'état de décomposition plus ou moins avancé de l'hydrure, la tension est constante pour cette température.

En soumettant d'ailleurs ce même hydrure à des températures croissantes, Troost et Hautefeuille ont montré que les tensions augmentent ainsi successivement, conformément au tableau suivant :

Températures	Tensions en millimètres
20°	10mm
30°	16
50°	36
70°	65
90°	160
110°	232
130°	467
150°	1104
170°	1840

L'analyse du palladium hydrogéné, soit après le séjour à froid dans le vide, soit au moment même où il offre une tension constante pour une température donnée, conduit à admettre la combinaison de 1 volume de palladium et de 600 volumes d'hydrogène, ce qui assigne à ce composé défini la formule Pd^2H.

Mais nous venons de voir que cette combinaison de palladium et d'hydrogène peut elle-même absorber encore ce gaz par simple dissolution. Or, Graham avait observé que, suivant l'état physique (fil ou éponge) du palladium employé, ce métal absorbait des quantités variables de ce gaz. Il est maintenant facile de se rendre compte de ces faits ; dans l'un et l'autre cas, l'hydrure Pd^2H prend naissance, mais la quantité d'hydrogène qui se dissout ensuite dépend évidemment de l'état physique du métal.

Hydrure de potassium. — Le potassium fondu absorbe également l'hydrogène au delà de 200°, mais l'absorption est surtout considérable entre 350° et 400°. Il se forme alors un alliage très cassant à la température ordinaire, doué de l'éclat et de la structure cristalline de l'amalgame d'argent, inflammable à l'air, mais que l'on peut fondre dans une atmosphère d'hydrogène sans qu'il éprouve d'altération.

La dissociation de ce composé commence vers 200°, et la tension de l'hydrogène mis en liberté augmente avec la température, ainsi que le montre le tableau suivant :

Températures	Tensions en m/m de mercure	Températures	Tensions en m/m de mercure
330......	45	390......	363
340......	58	400......	548
350......	72	410......	736
360......	98	420......	916
370......	122	430......	1100
380......	200		

Le potassium hydrogéné peut aussi dissoudre de l'hydrogène ; ainsi à 300°, il absorbe 40 fois son volume de ce gaz. La combi-

naison elle-même résulte de l'absorption de 126 volumes d'hydrogène pour un volume du métal ; la formule K^2H par laquelle on la représente en exige 124,6.

Hydrure de sodium. — L'absorption de l'hydrogène par le sodium commence vers 300° ; elle est rapide vers 350°, mais cesse vers 421°, si la pression de l'hydrogène n'est pas supérieure à celle de l'atmosphère. Il se forme alors un alliage blanc d'argent, plus fusible que le sodium, doué du même éclat que lui et qui devient, un peu avant sa température de fusion, cristallin, très cassant et facile à pulvériser. Il est moins altérable que K^2H, aussi a-t-on pu en prendre la densité, qui est de 0,950.

Les diverses valeurs que prend la tension de dissociation à mesure que la température augmente sont les suivantes :

Températures	Tensions en m/m de mercure	Températures	Tensions en m/m de mercure
330......	28	390......	284
340......	40	400......	447
350......	57	410......	598
360......	75	420......	752
370......	100	430......	910
380......	150		

A 500° sous la pression de 760, l'hydrure de sodium dissout 304 fois son volume d'hydrogène. Débarrassé du gaz dissous au moyen de la machine pneumatique, cet hydrure correspond à la formule Na^2H.

C.—Variation de la tension de dissociation des sels ammoniacaux.

Chlorures d'argent ammoniacaux.— Les expériences de Davy, de Pierson, de Rose ont montré qu'un grand nombre de chlorures peuvent fournir, avec le gaz ammoniac, des composés absolument définis. Le plus souvent, ces composés sont capables de céder,

sous l'influence de la chaleur, le gaz ammoniac qu'ils ont absorbé, et cette décomposition, suivant les cas, n'est pas totale. Nous avons encore ici une réaction de décomposition, limitée par une réaction inverse, c'est-à-dire une véritable dissociation, ainsi qu'Isambert[1] l'a démontré pour les chlorures d'argent ammoniacaux.

Le chlorure d'argent peut absorber l'ammoniaque pour former deux composés différents, représentés respectivement par les formules $AgCl, 3AzH^3$, et $2AgCl, 3AzH^3$; ces deux composés se dissocient sous l'influence de la chaleur. Nous donnons ci-dessous les diverses valeurs de la tension de dissociation de chacun de ces composés avec les températures correspondantes.

$AgCl,3AzH^3$		$2AgCl,3AzH^3$	
Températures	Tensions en m/m de mercure	Températures	Tensions en m/m de mercure
0°,0.....	293	20°,0......	93
10°,6.....	505	31°,0......	125
17°,5.....	655	47°,0......	268
24°,0.....	937	58°,5......	528

La marche de la dissociation permet de déterminer *a priori* les conditions dans lesquelles les deux composés pourront prendre naissance.

Le chlorure $AgCl,3AzH^3$, par exemple, ne se formera que tout autant que le chlorure d'argent sera maintenu à une température inférieure à 20° environ, puisque déjà à cette température la tension de dissociation du composé est sensiblement égale à la pression atmosphérique.

La formation de cette combinaison sera en outre d'autant plus faible que la température sera plus basse.

A la même température de 20° au contraire, le chlorure $2AgCl,3AzH^3$ prendra facilement naissance, puisque sa tension de

[1] *C. R.*, tom. LXVI, pag. 1259.

dissociation est bien inférieure (93 millim.) à la pression atmosphérique. Ainsi, suivant la température à laquelle on opèrera en faisant passer le gaz ammoniac sur le chlorure d'argent, on obtiendra l'un ou l'autre de ces composés.

Ces données sur la tension de dissociation permettent également d'expliquer les divergences d'opinion que l'on trouve dans les auteurs à propos de la liquéfaction du gaz ammoniac.

On liquéfie, en effet, ce gaz en chauffant à une température t, dans l'une des branches du tube de Faraday, du chlorure d'argent ammoniacal, tandis que l'on soumet l'autre branche à une température $t' < t$. Le gaz ammoniac se liquéfie lorsque la tension de ce gaz dans le tube est elle-même supérieure à la tension maxima de l'ammoniaque liquide. Les deux températures t et t' doivent donc être telles que la tension de dissociation du chlorure ammoniacal employé soit, à la température t, supérieure à la tension maxima de vapeur de l'ammoniaque liquide à la température t'. Il est dès lors facile de prévoir que les températures nécessaires pour produire la liquéfaction dépendent d'une façon absolue du chlorure ammoniacal employé, les deux chlorures n'ayant pas la même tension à la même température.

Il sera donc plus facile de liquéfier le gaz ammoniac avec le chlorure $AgCl,3AzH^3$ qu'avec le chlorure $2AgCl,3AzH^3$, le premier ayant toujours, pour une même température, une tension de dissociation supérieure à celle du second. Toutefois ce dernier lui-même pourra également servir pour cette opération ; mais la différence à établir entre les températures t' et t pour amener la liquéfaction sera plus grande que dans le premier cas.

La branche froide du tube étant par exemple, maintenue à 0°, proposons-nous de déterminer la température à laquelle on devra chauffer la seconde branche, que nous supposerons contenir successivement $AgCl,3AzH^3$ et $2AgCl, 3AzH^3$, pour produire la liquéfaction de AzH^3.

La tension maxima de la vapeur d'ammoniaque liquide est à

0° de 318 millim. Or à 10°,6 la tension de dissociation, 505 millim., de $AgCl,3AzH^3$ est notablement supérieure à 318. Au contraire, ce n'est qu'à 58°,5 que la tension de dissociation du chlorure $2AgCl,3AzH^4$ prend une valeur de 528 millim. Donc, dans le premier cas une température de 10°,6 sera suffisante pour réaliser la liquéfaction; dans le second, il faudra sensiblement atteindre 58°,5 pour obtenir le même résultat.

Mais reprenons la dissociation du chlorure $AgCl,3AzH^3$. Ce composé se dédouble, par la chaleur, en donnant AzH^3 gazeux. Les phénomènes sont d'abord complètement analogues à ceux du carbonate de calcium, ce qui veut dire que la décomposition est limitée, pour une température donnée, par la force élastique de l'ammoniaque libre. Cette force élastique, qui est la tension de dissociation, est comme toujours constante pour une même température, mais elle augmente avec celle-ci.

Supposons que, chauffant ce chlorure à une température t dans un appareil à dissociation, on ait atteint la tension de dissociation à cette température. Si l'on fait le vide tout en maintenant la température t, cette tension se rétablira aussi longtemps qu'il existera dans l'appareil le corps $AgCl,3AzH^3$. Si nous substituons encore au vide un accroissement de l'espace dans lequel est enfermé le chlorure ammoniacal, afin de pouvoir représenter graphiquement les phénomènes, la courbe des variations de la tension de dissociation en fonction du volume de l'appareil sera donc d'abord une droite parallèle à l'axe des volumes. Mais bientôt la tension, au lieu de conserver sa valeur primitive, diminue peu à peu pour s'arrêter à une nouvelle valeur qui reste fixe aussi longtemps que le chlorure d'argent contient de l'ammoniaque, comme si la tension de dissociation du composé primitif avait subi une diminution.

Or cette hypothèse relative à une exception à la loi de la constance de la tension de dissociation est inutile; le fait s'explique, en effet, si l'on remarque que le chlorure $AgCl,3AzH^3$ ne se dédou-

ble pas en AgCl + AzH^3, mais bien en $2AgCl,3AzH^3 + AzH^3$.

Dès lors la tension de dissociation, pour une même température, restera constante aussi longtemps que le chlorure $AgCl,3AzH^3$ existera dans la masse ; puis à partir du moment où $2AgCl,3AzH^3$ existera seul, la tension prendra une autre valeur, qui est celle de la tension de dissociation de ce composé à la température à laquelle on opère. Or, à une même température, le premier chlorure ayant une tension supérieure à celle du second, la chute de la courbe se trouve naturellement expliquée.

Il résulte donc de ce qui précède que, toutes les fois que l'on aura deux corps qui se combinent entre eux en diverses proportions, l'étude de la tension de dissociation permettra de déceler l'existence des diverses combinaisons si ces tensions peuvent être mesurées. On observera, en effet, au moment où la combinaison la plus riche sera complètement décomposée, une chute du point figuratif de la fonction $f(p, v) = 0$, chute après laquelle la tension reprendra une valeur constante, mais inférieure à la précédente, et qui sera caractéristique de la combinaison inférieure.

On voit que ce phénomène est absolument analogue à celui que Debray a signalé pour les hydrates.

D'ailleurs ces mêmes phénomènes de dissociation ont permis à Isambert de préparer d'autres sels métalliques ammoniacaux, que nous allons citer rapidement.

Iodure et Cyanure d'argent ammoniacaux [1]. — En opérant sur le cyanure et l'iodure d'argent, Isambert a déterminé la formation de sels ammoniacaux définis dont la formule ne rappelle en rien celle des chlorures correspondants.

Chlorure de calcium. — Deux chlorures de calcium ammoniacaux étaient déjà connus avant les travaux d'Isambert sur la

[1] *C. R.*, tom. LXVI, pag. 1259.

dissociation de ces composés, ce sont: $CaCl^2,2AzH^3$ et $CaCl^2,4AzH^3$; Isambert a obtenu en outre le composé $CaCl^2,8AzH^3$.

Iodure de calcium. — Cette combinaison donne, avec le gaz ammoniacal, $CaI^2,6AzH^3$. Isambert signale une autre combinaison analogue dont il n'a pas déterminé la formule.

Chlorure de zinc et chlorure de magnésium ammoniacaux. —Ils donnent les composés $ZnCl^2,6AzH^3$ et $MgCl^2,6AzH^3$. L'étude de la dissociation du composé $ZnCl^2,6AzH^3$ a permis à Isambert de trouver les combinaisons $ZnCl^2,4AzH^3$ et $ZnCl^2 2AzH^3$.

Protochlorure de mercure. — Il donne :

$$Hg^2Cl^2,2AzH^3.$$

Sulfate de zinc et sulfate de cadmium ammoniacaux. — Ces composés ont encore la propriété d'absorber le gaz ammoniac. Ces sulfates anhydres augmentent alors considérablement de volume; ils s'échauffent en outre et tombent en poussière.

Bien que ces sulfates offrent de grandes analogies chimiques, néanmoins ils ne se combinent pas dans les mêmes proportions au gaz ammoniac. On connaît en effet les composés

$$SO^4Zn,10AzH^3 \text{ et } SO^4Cd,6AzH^3.$$

Ce fait est d'ailleurs assez général pour les composés ammoniacaux ; ainsi on connaît les chlorures ammoniacaux $CaCl^2,8AzH^3$ et $SrCl^2,6AzH^3$; en outre le chlorure de baryum ne fournit pas de combinaison ammoniacale.

L'étude des tensions de dissociation montre que le composé $SO^4Cd,6AzH^3$ est bien défini; mais si l'on chauffe cette combinaison à 100° en ayant soin d'enlever de temps en temps l'ammoniaque dégagée, il arrive un moment où le corps ne cède plus de gaz à cette température et l'analyse assigne au résidu la formule SO^4Cd,AzH^3; la combinaison $SO^4Cd,6AzH^3$ peut donc s'écrire :

$$(SO^4Cd,2AzH^3),4AzH^3.$$

III. — Corps qui présentent une tension de dissociation égale à la tension de vapeur saturée du composant qui limite la décomposition.

Wroblewsky [1] a déterminé les tensions de dissociation de l'hydrate d'anhydride carbonique $CO^2,8(H^2O)$. Si l'on trace les courbes des tensions maxima de la vapeur de CO^2 liquide d'après les données de Regnault et des tensions de dissociation d'après celles de Wroblewsky, on constate que les deux courbes se coupent, c'est-à-dire que, à une certaine température, la tension de dissociation de l'hydrate devient égale à la tension maxima de la vapeur de CO^2 liquide.

La comparaison des courbes des tensions de vapeur de H^2S liquide et des tensions de dissociation de l'hydrate $H^2S,12(H^2O)$ conduit aux mêmes considérations. Les courbes des tensions de dissociation de $H^2S,12(H^2O)$, déterminées d'une part par de Forcrand [2] et d'autre part par Cailletet [3], sont sensiblement concordantes ; les ordonnées de cette courbe sont toujours plus petites, pour une même température, que celles de la courbe des tensions maxima de la vapeur, et ces deux courbes se coupent au voisinage de 29° ou 30°. En conséquence, si l'on chauffe en vase clos les hydrates des acides précédents, il existera une température à partir de laquelle ces hydrates se décomposeront totalement en acide libre liquide. Ces températures ont été appelées par de Forcrand et Cailletet le *point critique absolu* de décomposition de ces hydrates en vase clos. L'hydrate ne pourrait donc exister, à quelque pression qu'on le soumette, au delà de la température pour laquelle sa tension de dissociation devient égale à la tension maxima des vapeurs de l'acide liquide.

[1] *C. R.*, tom. XCIV, pag. 1356, et Wieden. *Annal.*, tom. XVIII, pag. 305.

[2] *C. R.*, tom. XCIV, pag. 967, et *Annal. de Phys. et de Chim.* [5], tom. XXVIII, pag. 9.

[3] *C. R.*, tom. XCV, pag. 58.

En étudiant la dissociation des hydrates d'anhydride sulfureux, de chlore, de brome et d'acide chlorhydrique, Bakhüis Roozeboom a cependant pu obtenir ces corps en vase clos au delà de leur point critique, défini comme nous venons de le dire; il en résulte que, dans ces conditions d'expérience, ces températures ne sont pas des points absolus de décomposition. Mais il n'en reste pas moins vrai qu'il existe des corps dont la tension de dissociation peut, à une certaine température, être égale à la tension de vapeur saturée du composant qui limite la décomposition. Cette température est, d'après Roozeboom, un point de discontinuité de la courbe des tensions de dissociation, ainsi que nous allons le montrer par l'analyse des travaux du chimiste hollandais.

Hydrate d'anhydride sulfureux. — Lorsqu'on fait passer un courant de SO^2 dans l'eau distillée maintenue à une température inférieure à 0°, il se forme des cristaux d'hydrate d'anhydride sulfureux; une légère élévation de la température de la solution amène la disparition de ces cristaux. Cet hydrate se décompose donc sous l'influence de la chaleur, et la décomposition est, comme toujours, limitée, pour une température donnée, par une pression constante. Bakhüis Roozeboom a déterminé les tensions de dissociation, que nous reproduisons ci-dessous.

Temp.	Tension	Temp.	Tension
0°,15......	308	9°,05.....	1022
2°,80......	432	9°,60.....	1094
4°,60......	530	10°,00.....	1177
4°,90......	532	10°,70.....	1356
6°,75......	743	10°,95.....	1410
7°,05......	754	11°,55.....	1596
7°,35......	801	12°,05.....	1755
8°,95......	1008		

On voit, d'après ces résultats, que l'hydrate de SO^2 ne pourra

prendre naissance à partir d'une température comprise entre 7°,05 et 7°,35, la tension de dissociation de l'hydrate étant, à partir de cette température, supérieure à 760mm. Au-dessous, l'hydrate pourra se former, et la production en est facilitée, d'après Roozeboom, par l'introduction d'un cristal de glace dans la solution.

En chauffant les cristaux d'hydrate de SO^2 à l'air libre, ils se décomposent et disparaissent d'une façon complète à la température de 7°,1 que Bakhüis Roozeboom a nommée le *point critique* de décomposition de l'hydrate en *vase ouvert*. B. Roooze-boom a en outre déterminé la courbe de tension de vapeur de SO^2 liquide, mais saturé d'eau, tension légèrement inférieure d'ailleurs, pour une même température, à celles déterminées par Regnault[1] et par Sims[2] pour SO^2 liquide et sec.

Les deux courbes, de tension de dissociation de l'hydrate et de tension de vapeur de SO^2 humide, se coupent à une température de 12°,1, ce qui indique que l'hydrate, chauffé en vase clos à cette température, se décompose totalement en donnant naissance à SO^2 liquide ; c'est là pour Roozeboom le *point critique* de décomposition de ce corps en *vase clos*. Il était intéressant de savoir cependant si c'était là le point de décomposition absolu de cet hydrate dans les conditions de l'expérience, ainsi que de Forcrand et Cailletet l'avaient admis pour l'hydrate de H^2S. Pour cela Bakhüis Roozeboom a introduit dans le tube de l'appareil Cailletet rempli de SO^2 gazeux une goutte d'eau assez petite pour que, après compression, il restât dans le tube de l'anhydride.

Maintenant alors une pression considérable, mais constante, il fit varier la température du tube et observa toujours, lorsque la compression était suffisante, une température au-dessous de laquelle l'hydrate existait et au-dessus de laquelle il disparaissait. L'hydrate peut ainsi exister à une température de 12°,1, à condi-

[1] Regnault ; *Mémoire de l'Institut*, tom. XXVI, pag. 583.

[2] Liebig ; *Annal* , tom. CXVIII, pag. 344.

tion que la pression soit bien supérieure à la tension de vapeur de SO^2 humide. A chaque pression correspond une température qui est un point critique de décomposition de l'hydrate en vase clos. Voici d'ailleurs les températures critiques avec les pressions qui leur correspondent.

Températures	Pressions en atmos.	Températures	Pressions en atmos.
12°,9.....	20	15°,8......	125
13°,6.....	40	16°,2......	150
14°,2.....	60	16°,5......	175
14°,8.....	80	16°,8......	200
15°,3.....	100	17°,1......	225

Ces pressions ne sont autre chose que les tensions de dissociation pour les températures correspondantes. Si l'on trace alors la courbe entière des tensions de dissociation, on constate que la température de 12°,1 est un point de discontinuité.

L'hydrate de SO^2 peut donc exister en vase clos à une température supérieure à celle où sa tension de dissociation est égale à la tension de SO^2 liquide humide.

B. Roozeboom attribue à cet hydrate la formule $SO^2,7(H^2O)$.

Hydrate de chlore. — Le chlore se dissout dans l'eau en donnant naissance, si la température de la solution est suffisamment basse, à des cristaux d'hydrate de chlore ; mais inversement ces cristaux se décomposent sous l'influence de l'élévation de la température en donnant du chlore libre et de l'eau.

La dissociation de ce composé a été étudiée par Isambert d'abord, puis par Roozeboom. Les tensions de dissociation aux diverses températures, déterminées par ces deux expérimentateurs, sont sensiblement identiques et montrent que cet hydrate de gaz suit les lois de la dissociation établies par Debray : la tension reste constante pour une même température et augmente avec celle-ci.

Remarquons d'abord que ce fait montre que la liquéfaction du

chlore dans l'expérience de Faraday est due aux mêmes causes que la liquéfaction de AzH^3 au moyen des chlorures d'argent ammoniacaux.

Si, en effet, on introduit de l'hydrate de chlore dans l'une des branches du tube de Faraday, et que cette branche soit chauffée à la température *t*, il suffira, pour que le gaz passe à l'état liquide, de maintenir la branche froide à une température *t'* plus petite que *t* et telle que la tension de dissociation de l'hydrate à *t* soit supérieure à la tension de vapeur de Cl liquide à la température *t'*.

La considération de la dissociation de l'hydrate de chlore et du point critique de cette dissociation a en outre conduit Roozeboom, comme nous allons le voir, à la détermination de la véritable cause du maximum de solubilité du chlore dans l'eau.

On sait, en effet, que si l'on fait passer à la pression ordinaire un courant de chlore dans l'eau, on constate que la solubilité de ce gaz augmente à partir de 0° jusque vers 10°, puis diminue ensuite, offrant ainsi un maximum entre 9° et 10°. Il faut remarquer cependant que, à partir de 9° à 10° et au-dessous de cette température, le chlore donne naissance dans l'eau à des cristaux d'hydrate, lesquels ne peuvent se produire, comme l'a fait remarquer Isambert, au-dessus de cette température. Aussi Isambert a-t-il cru que le maximum de solubilité du chlore provenait de ce que, au-dessous de la température de 9° à 10°, c'est l'hydrate de chlore, corps solide, qui se dissolvait dans l'eau en suivant les lois générales de la solubilité des corps solides dans les liquides (solubilité croissante avec la température), tandis qu'au delà de cette même température le gaz chlore seul entre en dissolution en suivant les lois de la solubilité des gaz dans l'eau (solubilité décroissante quand la température s'élève).

Roozeboom pense que l'on doit rapporter l'existence du maximum de solubilité à une autre cause et se base sur les faits suivants, qui résultent des diverses expériences qu'il a instituées.

Si l'on empêche la formation d'hydrate solide de chlore entre

6° et 10° environ, l'analyse des liquides ainsi obtenus entre ces deux températures montre que, dans ces conditions (absence d'hydrate), la solubilité du chlore augmente normalement de 10° à 6°, sous une pression de 760mm. Par suite, la courbe de solubilité construite, pour cette pression, en prenant comme abscisses les températures et comme ordonnées la richesse des liquides en chlore, se rapproche normalement de l'axe des x à mesure que la température croît.

Les mêmes données expérimentales n'ont pu toutefois être déterminées à une température inférieure à 6°, à cause de la production, constante alors, de l'hydrate de chlore; Roozeboom n'a donc pu évaluer que par extrapolation la quantité de chlore qui serait dissoute dans l'eau à 0° sous cette pression de 760 millim., si l'hydrate ne se formait pas.

En outre, en analysant le liquide qui imprègne les cristaux d'hydrate de chlore formés à diverses températures, Roozeboom a constaté que ce liquide est d'autant plus riche en chlore que la température de l'expérience a été plus élevée. Pour le chimiste hollandais, cette richesse croissante en chlore n'est d'ailleurs pas due, comme l'a admis Isambert, à une dissolution, croissante avec la température, de l'hydrate formé, mais à la tension de dissociation de l'hydrate, tension qui croît avec la température. En effet, puisque l'hydrate s'est formé et que ce même hydrate se dissocie aux températures des expériences durant lesquelles il s'est formé, la pression du gaz sur le liquide n'est pas égale à 760, mais à la tension de dissociation au moment de l'expérience. Cette tension augmentant avec la température, on conçoit d'ailleurs que, malgré l'élévation de celle-ci, la proportion de chlore dissous puisse cependant augmenter à mesure que la température s'élève, sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir la dissolution de l'hydrate formé.

Or, si l'on construit les deux courbes représentatives des deux phénomènes étudiés par Roozeboom, courbe de solubilité sous la

tension de dissociation de l'hydrate et courbe de solubilité sans formation d'hydrate, sous la pression constante de 760 millim., on constate que ces deux courbes se coupent à une température de 9°,6. Cette température est le point critique de décomposition de l'hydrate de chlore en vase ouvert, c'est-à-dire la température à laquelle, sous une pression de 760 millim., l'hydrate de chlore ne peut exister; c'est à cette température que doit correspondre le maximum de solubilité du gaz dans l'eau indiqué par les divers auteurs[1].

L'explication du maximum de solubilité est donc la suivante. Entre 0° et 9° et dans les conditions où l'on opère ordinairement, l'hydrate solide prend toujours naissance; par conséquent, la solubilité mesurée n'est pas celle du chlore sous une pression de 760^{mm}, mais celle de ce gaz sous une tension égale à la tension de dissociation de l'hydrate à la température considérée. Celle-ci, entre 0° et 10° est toujours inférieure à 760^{mm} et diminue avec la température; la solubilité du chlore est par cela même diminuée. Au-dessus de 9°,6, l'hydrate ne pouvant plus exister, l'eau se sature sous une pression constante de 760 millim., aussi la solubilité diminue avec la température. Les deux parties de la courbe de solubilité du chlore appartiennent donc, au-dessous et au-dessus de 9°,6, à deux courbes bien distinctes : la première partie (0° à 9°) à la courbe de solubilité de Cl sous la tension de dissociation de l'hydrate (pression croissante), la seconde à la véritable courbe de solubilité (pression constante).

L'explication du maximum de solubilité, donnée par Isambert, ne paraît pas d'ailleurs pouvoir être admise. Considérons, en effet, deux températures *t* et *t'*, l'une inférieure, l'autre supérieure à 9°,6, telles qu'elles correspondent à des solubilités égales du chlore dans l'eau dans les conditions habituelles de l'expérience. A la température *t*, une certaine quantité de chlore gazeux est

[1] Pelouze et Gay-Lussac; *Annales de chimie et de physique*, série 3, tom. VII, pag. 124 et 188.

dissoute, en même temps qu'une certaine quantité d'hydrate, d'après Isambert. Par suite, la quantité totale de chlore dissous à cette température, si la pression qui règle la dissolution du gaz était 760 millim., devrait être supérieure à la quantité indiquée par la solubilité à la température *t'* pour deux raisons : d'abord parce que les gaz sont d'autant plus solubles dans les liquides que leur température est plus basse ; en second lieu, parce qu'à cette quantité de chlore libre dissous il faudrait ajouter celle qui correspond à un certain poids d'hydrate dissous simultanément. En outre, en partant de la solubilité du chlore sous la tension de dissociation de l'hydrate à la température *t* inférieure à 9°,6, Roozeboom a pu calculer la quantité qui devrait être dissoute à cette même température et sous la pression 760. La quantité ainsi calculée a été égale à celle que l'on détermine par l'expérience, lorsqu'on évite la formation de cristaux d'hydrates entre 9°,6 et 6°.

Il résulte de cet ensemble de faits que la solubilité du chlore, indiquée par les divers auteurs, au-dessous de 9°,6, est celle du chlore gazeux dissous sous la tension de l'hydrate ; en conséquence l'hydrate est insoluble.

Roozeboom attribue à cet hydrate la formule $Cl^2,8(H^2O)$. Faisons remarquer en terminant que si, dans le cas de l'hydrate de SO^2, on n'observe pas de maximum apparent de solubilité, cela tient à ce que, entre 0° et le point critique de décomposition en vase ouvert (7°,1), les cristaux d'hydrate de SO^2 ne prennent naissance qu'accidentellement par frottement ou par le contact d'un cristal d'hydrate ou de glace.

Hydrate de brome. — Les tensions de dissociation de l'hydrate de brome sont consignées dans le tableau suivant :

Température	Tension	Température	Tension
0°,4	50mm,5	5°	81mm
2°	57	5°,5	85
3°	63,5	5°,9	89,5
4°,1	73	6°,2	93

La courbe des tensions de dissociation coupe la courbe des tensions maxima du brome humide, dont les ordonnées sont respectivement un peu plus grandes, à une température voisine de 6°,2, laquelle est donc le point critique de décomposition en vase clos de l'hydrate. Le point critique de décomposition en vase ouvert est d'ailleurs le même que le précédent, la tension de l'hydrate à cette température étant bien inférieure à 760^{mm}.

Bakhüis Roozeboom attribue à cet hydrate la formule $Br^2,10(H^2O)$.

Hydrate d'acide chlorhydrique. — En faisant passer un courant de HCl dans l'eau distillée, on obtient de l'hydrate à $2(H^2O)$ lorsque la température du liquide est inférieure à — 18°,3 ; la formation de cet hydrate est d'ailleurs facilitée par le frottement du tube abducteur contre les parois du vase.

Roozeboom a mesuré les tensions de dissociation de cet hydrate et a obtenu les nombres suivants :

Températures	Tensions	Températures	Tensions
— 23°,4...	194^{mm}	— 18°,6...	681^{mm}
— 21°,8...	274	— 18°,2...	791
— 20°,5...	376	— 18°,5...	893
— 20°,05..	419	— 17°,83..	990
— 19°,2...	534	— 17°,7...	1080
— 18°,8...	628		

Le point critique de décomposition en vase ouvert est — 18°,3, température à laquelle la tension de dissociation est 760^{mm}.

Le point critique de décomposition en vase clos est — 17°,7; mais il est à remarquer que la pression correspondante, 1080^{mm}, est bien inférieure à la tension maxima de HCl liquide à cette température, de sorte que l'hydrate se décompose à — 17°,7 en une solution de HCl, dont la décomposition est celle de l'hydrate lui-même $HCl,2(H^2O)$.

Mais en opérant sous des pressions beaucoup plus considérables

dans le tube de Cailletet, on peut observer la formation d'hydrate à des températures supérieures à — 17°,7. En déterminant alors les températures auxquelles, pour une pression donnée, l'hydrate disparaît, Roozeboom a pu continuer la courbe des tensions de dissociation et établir le tableau suivant :

Temp. de décomp.	Pression en atm.	Temp. de décomp.	Pression en atm.
— 17°,2....	> 10	— 13°,8....	100
— 16°,6....	> 15	— 13°......	150
— 15°,6....	25	— 12°,5....	200
— 14°,8....	50		

La mesure de ces pressions est simplement approximative à — 17°,2 et à — 16°,6. Il faut remarquer qu'à — 17°,7 la tension de dissociation est égale à la tension de la solution HCl, $2(H^2O)$. De 17°,2 à — 16°,6, cette tension, beaucoup plus considérable, passe par une valeur égale à la tension de vapeur de HCl liquide.

Roozeboom indique dans son mémoire que ces tensions ont été mal déterminées par suite de la présence dans le gaz, durant l'expérience, d'une petite quantité d'air qui a pu en modifier la valeur. Le tracé de la courbe, à ces températures, est donc indéterminé, mais l'auteur pense qu'il offrirait deux points de discontinuité, l'un à la température de — 17°,7 où la tension de dissociation est égale à la tension de la solution HCl, $2(H^2O)$, l'autre à — 16°,6 où la tension de dissociation est égale à la tension de HCl liquide.

Combinaisons du potassium et du sodium avec l'ammoniaque. Joannis [1] a signalé un phénomène analogue aux précédents à propos des combinaisons du sodium et du potassium avec l'ammoniaque.

Le potassium et le sodium ont la propriété d'absorber le gaz

[1] *C. R.*, tom. CIX, pag. 900.

ammoniac pour former une combinaison solide à laquelle on attribue les formules $NaAzH^3$ ou mieux $(NaAzH^3)^2$. Mais sous l'influence d'un excès d'ammoniaque, les corps $NaAzH^3$ et $KAzH^3$ passent à l'état liquide par suite de la formation d'un composé mal défini ou d'une dissolution du gaz ammoniac dans $NaAzH^3$ et $KAzH^3$.

En étudiant les tensions de vapeur de ces composés, Joannis a constaté d'abord que le liquide provenant de l'action d'un excès d'ammoniaque sur $NaAzH^3$, liquide que Bakhüis Roozeboom [1] représenta par la formule $Na(AzH^3)^{1+x}$, émet des vapeurs d'ammoniaque en se décomposant en $NaAzH^3$ (solide) et AzH^3 (gaz). La tension du gaz ainsi émis est constante pour une même température, mais croît avec celle-ci.

Si l'on fait le vide dans l'appareil où l'on effectue l'expérience à une température fixe, on constate que la quantité de $NaAzH^3$ solide augmente à chaque fois que l'on fait le vide, et que chaque fois aussi la tension des vapeurs atteint de nouveau la même valeur ; un moment arrive enfin où il n'existe plus dans l'appareil que du sodammonium solide.

On pourrait s'attendre à constater à partir de ce moment une chute de la courbe des tensions, puisque c'est le composé $NaAzH^3$ qui va dès lors se décomposer par dissociation en Na solide et AzH^3 gazeux. Cette nouvelle tension serait alors caractéristique du composé $NaAzH^3$. Or la tension que l'on observe à ce moment dans l'appareil est bien constante, mais elle est égale à la tension du liquide dont Roozeboom représente la constitution par $Na(AzH^3)^{1+x}$.

Les mêmes particularités s'observent avec le composé de potassium et d'ammoniaque, et Lescœur [2] a signalé de pareils faits relativement à certains hydrates salins et en particulier à l'hydrate d'arséniate.

[1] *Bull. Soc. Chim.*, tom. XLVII, pag. 251.
[2] *C. R.*, tom. CX, pag. 275.

L'explication de ces faits repose encore, d'après Roozeboom, sur l'égalité, pour une certaine température, entre la tension de dissociation et la tension maxima de vapeur de K $(AzH^3)^{1+x}$.

Considérons en effet la courbe qui donne les tensions de la vapeur d'une solution saturée de sel, en fonction de la température. On sait que cette courbe s'éloigne graduellement de l'axe des températures, c'est-à-dire que la tension F de la vapeur saturée va constamment en croissant.

Prenons, d'autre part, la courbe des tensions de dissociation d'un hydrate salin. Cette courbe s'éloigne aussi graduellement de l'axe des températures ; la tension f de dissociation de l'hydrate, pour une température donnée, est d'ailleurs inférieure en général à la tension de vapeur de la solution saturée à la même température ; par suite, le rapport $\frac{f}{F}$ est plus petit que l'unité. Mais si f et F croissent simultanément avec la température, l'accroissement de f est plus rapide que celui de F. Il arrivera donc un moment où la courbe des tensions de la dissociation viendra couper la courbe des tensions de vapeur de la solution saturée, ce qui revient à dire qu'il existera une température pour laquelle le rapport $\frac{f}{F} = 1$.

Appliquons ces données au sodammonium. Le composé, liquide par suite d'un excès d'ammoniaque, se décompose en $NaAzH^3$ solide et AzH^3 gazeux. La courbe de tension de vapeur de ce liquide donnera donc la tension de vapeur du système

$$\underset{\text{Liquide}}{Na\,(AzH^3)^{1+x}} + \underset{\text{Solide}}{NaAzH^3} + \underset{\text{Gaz}}{AzH^3}$$

Si l'on part au contraire du composé solide $NaAzH^3$, la courbe des tensions de dissociation sera celle du système

$$\underset{\text{Solide}}{NaAzH^3} + \underset{\text{Solide}}{Na} + \underset{\text{Gaz}}{AzH^3}$$

Dans ce cas, la tension de dissociation augmente de telle sorte

que, à une température donnée, cette tension est égale à la tension F du système

$$Na\,(AzH^3)^{1+x} + NaAzH^3 + AzH^3$$

Liquide Solide Gaz

A ce moment, d'après Roozeboom, toute élévation de température amenant la mise en liberté d'une nouvelle quantité de gaz AzH^3, la tension deviendra supérieure à F, et cet excès de tension entraînera la transformation de l'excès de $NaAzH^3$ solide en $Na\,(AzH^3)^{1+x}$ liquide, la tension F restant constante.

Si donc Joannis a trouvé pour $NaAzH^3$ liquide une tension de dissociation égale à la tension de vapeur de la solution saturée $Na\,(AzH^3)^{1+x}$, c'est, d'après Roozeboom, parce qu'il a dû opérer au voisinage de la température pour laquelle la courbe des f coupe la courbe des F.

Lescœur toutefois n'admet pas cette manière de voir et croit simplement à une concordance en quelque sorte fortuite des tensions.

CHAPITRE III.

DISSOCIATION DES SYSTÈMES HOMOGÈNES. VARIATION DE LA TENSION DE DISSOCIATION DANS CES SYSTÈMES.

I. — Dissociation des systèmes homogènes.

Nous n'avons considéré jusqu'ici que les phénomènes de dissociation des *systèmes hétérogènes*, c'est-à-dire des corps solides qui donnent naissance par leur décomposition pyrogénée à un seul composant gazeux.

Dans le présent Chapitre, nous nous occuperons des *systèmes homogènes*, c'est-à-dire des systèmes pour lesquels composants et composés sont gazeux. Nous y joindrons quelques cas dans lesquels l'un des composants ou le composé est solide. Les phénomènes de dissociation sont alors différents de ceux des systèmes hétérogènes. L'un des composants au moins est toujours mélangé intimement, soit avec l'autre, soit avec le composé. L'action de masse n'est alors plus négligeable comme dans les cas que nous avons étudiés déjà.

Acide iodhydrique. — Lorsqu'on soumet deux ballons, dont l'un contient de l'iode et de l'hydrogène et l'autre de l'acide iodhydrique, à l'action de la chaleur, on constate qu'au bout d'un certain temps le premier contient de l'acide iodhydrique et le second de l'iode et de l'hydrogène libres. En aucun cas, d'ailleurs, la combinaison de l'iode et de l'hydrogène, pas plus que la décomposition de IH, n'est complète, comme l'a prouvé Lemoine dans son étude sur les équilibres chimiques entre l'hy-

drogène et l'iode gazeux [1], et les deux systèmes tendent vers une même limite.

Les expériences très nombreuses faites par Lemoine à ce sujet portent sur les actions exercées par la température, la pression et la masse ; elles ont été effectuées, tantôt sur un mélange de vapeurs d'iode et d'hydrogène en proportions atomiques ou en proportions variables, tantôt sur l'acide iodhydrique lui-même. Dans ces expériences, on introduit dans des ballons des volumes sensiblement égaux et approximativement connus d'hydrogène et d'iode en proportions à peu près équivalentes, puis, après avoir mesuré la pression de l'hydrogène à la température ordinaire et scellé les ballons à la lampe, on les soumet à l'action des températures 440°,350° et 260°. La durée de l'expérience doit varier de quelques heures à un mois entier, de façon à se rapprocher le plus possible de l'équilibre vers lequel tend le système $H + I + IH$.

L'analyse du résidu de l'opération est faite en recueillant les gaz des ballons sous une cloche remplie d'eau. L'acide iodhydrique se dissout, et le volume gazeux restant est constitué surtout par de l'hydrogène, dont on peut d'ailleurs empêcher la dissolution, comme l'a fait Lemoine dans la plupart de ses expériences, en remplaçant l'eau par une solution saline dans laquelle l'hydrogène est beaucoup moins soluble.

Dans les expériences les plus rigoureuses, Lemoine effectuait même la mesure du volume gazeux sur la cuve à mercure, mais en introduisant dans la cloche à gaz une couche aussi faible que possible de solution saline.

Dans toutes ces expériences Lemoine a effectué, en outre, toutes les corrections nécessaires pour assurer l'exactitude des résultats. C'est ainsi qu'après avoir mesuré le volume gazeux restant, il prélevait une petite quantité du gaz de la cloche, l'in-

[1] *Annal. de Phys. et de Chim.* [5], tom. XII, pag. 145.

troduisait dans l'eudiomètre pour le faire détonner en présence d'oxygène pur et déterminait la petite quantité d'air qui reste toujours dans les ballons, quel que soit le temps pendant lequel on fait passer le courant d'hydrogène. Il a tenu compte également de l'attaque du verre sous l'influence de l'acide iodhydrique et par conséquent des petites quantités de H^2S qui peuvent se former sous l'action réductrice de HI sur le sulfate de soude que contient le verre. C'est pour réduire également au minimum la quantité de gaz qui s'échappe des solutions et la solubilité de l'hydrogène dans ces solutions que Lemoine a opéré, dans les expériences les plus exactes, sur la cuve à mercure et en présence d'une faible couche de solution saline.

La tension de l'acide iodhydrique en solution n'est pas non plus un facteur négligeable ; mais dans les conditions des expériences de Lemoine, l'acide iodhydrique transvasé dans une cuve contenant un volume assez considérable de liquide ne doit produire qu'une erreur à peine appréciable, qui peut d'ailleurs être déterminée par l'absorption que subit le gaz.

La pression des gaz étant fonction de la température, Lemoine détermina par le calcul la pression exercée dans le ballon à la fois par l'hydrogène à la température de l'expérience et par l'iode en vapeur à cette même température. Cette pression est, en effet, indépendante de la quantité d'acide iodhydrique formé, les deux éléments, iode et hydrogène, se combinant sans condensation.

Enfin pour surprendre en quelque sorte l'équilibre chimique à une température donnée, Lemoine refroidissait brusquement les ballons par des affusions d'eau froide, de telle sorte que la température fût amenée, aussi rapidement que possible, au-dessous du point où l'iode et l'hydrogène se combinent.

Action d'une température de 440° sur l'iode et l'hydrogène. — A cette température, et en opérant sous une pression de 4 atmosphères $^1/_2$ à 5 atmosphères, l'équilibre chimique est atteint au bout de quelques heures :

	Durée en heures à 440°	Rapport de H libre à H total
(I)	$1^h45'$	0.240
	22^h	0.243
	22^h	0.236

Sous une pression de 2 atm. 3, un mélange d'iode et d'hydrogène a donné :

	Durée en heures à 440°	Rapport de H libre à H total
(II)	$0^h20'$	0.306
	1^h	0.228
	1^h	0.228
	8^h	0.240
	$9^h30'$	0.253
	18^h	0.263

Expériences faites en partant de l'acide iodhydrique, sous la pression de 2 atmosphères. Les expériences précédentes, faites en partant de l'iode et de l'hydrogène introduit à $^1/_2$ atmosphère, peuvent être rapprochées, pour la raison indiquée déjà ci-dessus, des expériences faites avec l'acide iodhydrique introduit à la température ordinaire et à la pression de 1 atmosphère.

	Durée en heures à 440°	Rapport de H libre à H total
(III)	5^h	0.216
	8^h	0.217
	$8^h15'$	0.218

Les limites devraient être les mêmes dans les expériences II et III. La divergence des résultats montre que l'état d'équilibre n'était pas atteint au moment des mesures ; mais ces résultats font voir que la vitesse de la réaction diminue quand la pression diminue, puisque, dans les expériences faites à 4 atmosphères $^1/_2$ environ, l'état du système reste constant après une heure. Au

contraire, à 2 atmosphères, cet état varie encore au bout de huit heures.

Pression faible de 0 at. 9. Iode et hydrogène.

	Durée en heures à 440°	Rapport de H libre à H total
(IV)	1h	0.334
	8h	0.269
	24h30′	0.271
	25h	0.251

Pression de 0 at. 5. Iode et hydrogène.

	Durée en heures à 440°	Rapport de H libre à H total
(V)	74h	0.245

Pression de 0 at. 2. Iode et hydrogène.

	Durée en heures à 440°	Rapport de H libre à H total
(VI)	119h	0.297
	119h	0.292

La comparaison des expériences I et II montre nettement l'action de la pression, à une même température, sur la vitesse de la réaction ; tandis que l'équilibre est atteint dans le premier cas au bout d'une heure, cet équilibre, dans le second cas, n'est pas complètement établi au bout de dix-huit heures. Si l'on compare les résultats des expériences I, IV et VI, on voit que le rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total augmente à mesure que la pression diminue.

Action d'une température de 350°. – L'acide iodhydrique ne se décompose qu'avec une très grande lenteur, et la combinaison de l'iode et de l'hydrogène ne se fait qu'au bout d'un grand nombre d'heures ; aussi ces expériences se prêtent-elles surtout à l'étude de la vitesse de la réaction, mais ne donnent-elles qu'une idée vague de la variation de l'état d'équilibre avec la pression.

Pression de 4 atm. Iode et hydrogène. Limite d'action mal

déterminée même après cinq ou six jours de chauffage consécutifs.

	Durée en heures à 350°	Rapport de H libre à H total
(VII)	8h	0.396
	8h	0.480
	23h	0.253
	72h	0.210
	76h	0.218
	117h 30′	0.225
	140h 30′	0.216

Pression de 2 atmosphères. Iode et hydrogène. Etat d'équilibre plus lent encore à s'établir qu'aux pressions fortes.

	Durée en heures à 350°	Rapport de H libre à H total
(VIII)	2h 3/4	0.883
	8h	0.686
	34h	0.480
	76h 1/2	0.286
	327h	0.185

Expérience en partant de l'acide iodhydrique. 2 atmosphères.

	Durée en heures à 350°	Rapport de H libre à H total
(IX)	9h 1/4	0.031
	70h	0.196
	167h 1/4	0.209
	259h	0.186

Ces expériences montrent surtout que la vitesse de la réaction est moindre qu'à 440° et qu'elle varie avec la pression ; mais c'est surtout la vitesse initiale de la réaction qui se trouve augmentée pour les fortes pressions comme le montrent les résultats suivants :

	Pressions en atmosphères	Quantité de H libre pour 1 partie	
(X)	4	0.44	après 8 heures de chauffe
	2	0.69	
	1	0.97	
	4	0.29	Au bout de 34 heures
	2	0.48	
	1	0.61	

Action d'une température de 260°. — La lenteur de la réaction est bien plus accusée encore, au voisinage de 2 atmosphères.

Iode et hydrogène.

		Durée en heures	Rapport de H libre à H total
(XI)	200° à 203°	$9^h\,{}^1/_2$	0.971
		$52^h\,{}^1/_2$	0.958
	235° à 240°	9^h	0.977

Acide iodhydrique à 260° ou 270°.

	Durée	Rapport de H libre à H total
(XII)	1 mois	0.014
	1 —	0.017

Le tableau suivant donne le rapport de H libre à H total à une température de 260° à 270° en partant de l'iode et de l'hydrogène. Pression 3 at. 4.

	Durée en jours	en heures	Rapport de H libre à H total
(XIII)	4 jours	97 heures	0.963
	7 —	168 —	0.901

Pression de 1 at. 7.

(XIV)	7 jours	168 heures	0.95
	30 —	—	0.683
	30 —	—	0.628

Pression de 0 at. 8.

(XV)	8 jours......	193 heures......	0.933
	30 —	—	0.848

Ces résultats montrent que la limite ne serait probablement atteinte qu'après plusieurs mois. En effet, en un mois, et sous des pressions identiques dans les deux cas, il n'a été décomposé que 1,7 % d'acide iodhydrique, tandis qu'en partant de l'iode et de l'hydrogène il y avait encore 66 % des gaz à l'état de liberté.

La vitesse de la réaction à 260 et 270° présente une analogie avec celle que l'on a signalée relativement à une réaction de chimie organique (éthérification), et cette vitesse diminue encore à mesure que la masse gazeuse est plus raréfiée.

Influence de l'excès de l'un des éléments. — L'effet principal de l'action de masse est de donner de la stabilité à la combinaison, la dissociation étant d'autant moindre que l'un des éléments est en plus grand excès. Néanmoins la décomposition de l'acide iodhydrique, ou la combinaison de l'hydrogène de l'iode ne sont jamais totales ; c'est ainsi qu'en partant de IH et en faisant croître indéfiniment la quantité d'hydrogène, il reste toujours 10 à 12 % de l'acide non décomposé.

Action de la lumière. — Passant ensuite à l'action de la lumière sur les deux systèmes, iode, hydrogène et acide iodhydrique, Lemoine fait voir que la combinaison des éléments est à peu près nulle même après trente et un jours, tandis que l'insolation de HI a pu permettre la décomposition de 80 % de la masse dans le même laps de temps. La décomposition de l'acide iodhydrique par la lumière ne paraît donc pas limitée ; il est vrai que, lorsque l'acide iodhydrique est insolé à la température ordinaire, il se produit de l'iode qui se dépose à l'état solide et sort ainsi du champ de la réaction.

Action des corps poreux. — Enfin, des expériences tentées sur IH en présence de corps poreux et sous l'influence de la chaleur,

il résulte que ces corps tendent à augmenter la vitesse de la réaction.

L'acide iodhydrique subit donc sous l'influence de la chaleur une véritable dissociation c'est-à-dire une décomposition limitée, en vase clos, par la quantité des composants gazeux mis en liberté.

Pour une même pression, la vitesse de la réaction diminue avec la température au point qu'à 440° l'équilibre est presque atteint au bout d'une heure et à 350° au bout de quelques jours seulement ; à 260°, l'équilibre ne se produirait qu'au bout de plusieurs mois.

Ces faits sont analogues à ceux que Berthelot[1] a signalés dans les phénomènes de l'éthérification dont la limite n'est obtenue à froid qu'au bout de plusieurs années, tandis qu'elle est rapidement atteinte à 200°.

Pour une même température, la vitesse de la réaction augmente avec la pression, c'est-à-dire avec le rapprochement des molécules. En d'autres termes, pour une même pression, la quantité de IH décomposé est d'autant plus considérable que la température est plus élevée ; pour une même température, la combinaison est d'autant plus complète que la pression est plus considérable.

Enfin lorsque l'un des éléments est en excès sur l'autre, la stabilité est d'autant plus grande que cet excès est plus grand. Ces résultats sont analogues à ceux observés par Wurtz à propos du perchlorure de phosphore et par Friedel relativement à la combinaison de l'oxyde de méthyle et de l'acide chlorhydrique.

Il serait facile de démontrer[2], en considérant les résultats précédents, que pour des masses d'acide iodhydrique sensiblement les mêmes et soumises à l'action d'une température *t*, la tension de dissociation, c'est-à-dire la pression exercée par les gaz dissociés, est fonction de cette température et de la pression totale.

[1] *Annal. de Chim., et de Phys.*, tom. LXV, LXVI et LXVIII.

[2] Gaudin ; *Chimie générale*. pag. 331.

Iodure mercurique HgI^2. — Deville a montré, que, si l'on chauffe de l'iodure mercurique dans un ballon, ce corps fond d'abord, puis donne naissance à des vapeurs incolores. Si l'on continue à élever la température du ballon, la vapeur devient violette, ce qui est l'indice de la présence d'iode libre et par conséquent de la décomposition de l'iodure mercurique. La couleur violette est d'ailleurs d'autant plus intense que la décomposition est plus avancée.

Si on laisse ensuite refroidir le ballon, on constate que l'intensité de la coloration violette diminue, puis que l'atmosphère devient complètement incolore par suite de la recombinaison de l'iode avec le mercure. Bientôt enfin, l'iodure mercurique se condensant par suite du refroidissement continuel du ballon, on observe la formation de cristaux jaunes qui deviennent ensuite rouges. Il y a donc, dans ce cas, deux réactions inverses qui tendent à se produire : action de l'iode sur le mercure qui tend à donner HgI^2, action de la chaleur sur HgI^2 qui tend à décomposer ce corps. Cet antagonisme entre l'affinité des corps et l'action destructive de la chaleur doit déterminer un état d'équilibre qui dépendra, comme dans tous les cas semblables, de la température et de la pression. Il doit par suite exister une tension de dissociation constante pour une même température ; en d'autres termes le rapport entre la quantité d'iodure mercurique décomposé et la quantité totale, lorsque ce composé est chauffé dans un espace clos, doit être constante pour une même température.

Troost[1] a déterminé cette tension pour une température de 665° (température d'ébullition du sélénium). Il opère pour cela dans un ballon de volume connu, rempli d'azote et taré ; il y introduit de l'iodure de mercure et place le ballon dans la vapeur de sélénium bouillant (665°). L'iodure se volatilise et chasse l'azote ; le ballon est alors scellé à la lampe, en même temps que la pression

[1] Troost; *C. R.*, tom. XCVIII, pag. 807.

barométrique est notée; on pèse ensuite le ballon et l'on détermine ainsi le poids total d'iodure qu'il contient. On évalue de plus ce poids en fonction du volume du ballon et de la pression. Il est alors facile d'établir un système de trois équations en écrivant :

1° Que le poids P de l'iodure mercurique total égale la somme des poids p, p', p'', qui représentent respectivement le poids de HgI^2 non décomposé, du mercure libre et de l'iode libre provenant de la décomposition ;

2° Que la force élastique totale est égale à la force élastique de l'iodure mercurique non décomposé, considéré comme occupant seul tout le volume du ballon, augmentée des forces élastiques du mercure et de l'iode considérés dans les mêmes conditions ;

3° Que la tension de la vapeur d'iode est formée par le rapport $\frac{2}{1}$ que donne la loi de Gay-Lussac pour le volume des gaz :

$$\underset{2\text{vol.}}{Hg} + \underset{4\text{vol.}}{I^2} = \underset{2\text{vol.}}{HgI^2}$$

Il résulte des données expérimentales fournies par Troost que, sous une pression de 750 millim. environ, la tension de dissociation de l'iodure mercurique, c'est-à-dire la pression exercée par les gaz libres, est constante à la température de 665° et égale à environ 150 millim. ; cette tension correspond à une quantité d'iodure décomposé sensiblement égale à $\frac{1}{5}$ de l'iodure total.

Ce phénomène de dissociation est semblable à celui de l'acide iodhydrique étudié par Lemoine ; dans l'un et dans l'autre cas en effet, le système dissocié est complètement homogène, c'est-à-dire que la partie restante du composé et les deux composants sont à l'état gazeux. Troost n'a d'ailleurs étudié la dissociation de l'iodure que pour une seule température et une seule pression, en sorte que l'on ne peut en tirer toutes les conclusions que Lemoine a exposées dans son travail sur l'acide iodhydrique.

Bromhydrate d'amylène $C^{10}H^{11}Br$. — Wurtz[1] avait montré que, lorsqu'on cherche la densité de la vapeur de ce composé, la valeur de cette constante physique diminue à mesure que la température à laquelle on fait la détermination augmente. Sans rapporter ici toutes les valeurs de cette densité, il nous suffira de dire que à 150° elle est 5,27, à 165°, 5,14, à 183°, 5,15, à 215°, 4,12, à 248°, 3,30, à 314°, 2,98, à 360°, 2,61. Or si l'on suppose que, à 360° et sous la pression atmosphérique, le bromhydrate est complètement dissocié, la densité théorique est 2,62. Wurtz a indiqué que ces différences provenaient de la dissociation du composé, dissociation d'autant plus complète que la température à laquelle on détermine la densité de vapeur est plus élevée. Ainsi la densité de vapeur à 314° indiquerait alors qu'il y a 86,2 °/o de bromhydrate dissocié et 13,8 de bromhydrate non décomposé.

Lemoine[2] a repris ces expériences en 1891. Il a déterminé les densités de vapeur à des températures de plus en plus élevées et pour des pressions variables, qui étaient 1 $\frac{3}{10}$, $\frac{2}{10}$ et $\frac{1}{10}$ atmosphère.

Voici d'ailleurs les résultats trouvés pour 1 at. et pour $\frac{1}{10}$ d'atmosphère :

Températures...........	100°	150°	175°	185°	200°	225°	300°
Densités de vapeur à 1 atm.	»	5,20	5,0	4,1	3,5	2,6	2,6
id. à $\frac{1}{10}$ d'atm.	5,0	4,6	4,1	3,4	3,1	2,8 (?)	2,6

Un calcul permet de déterminer la quantité de la masse dissociée à ces différentes températures[3].

[1] *C. R.*, tom. IX, pag. 728.

[2] *C. R.*, tom. CXII, pag. 855.

[3] La densité de vapeur de $C^{10}H^{11}Br$ est 5,24, celle d'un mélange $C^{10}H^{10}+BrH$ à volumes égaux est 2, 62.

Températures..........	100°	150	175	185	200	225	300
Fraction de masse décomposée à 1 atm..	»	0,0	0,05	0,28	0,50	075	1
Id. à $\frac{1}{10}$ d'atm.	0,05	0,14	0,28	0,54	0,69	0,87	1

Ainsi ces résultats permettent de voir que la dissociation du système homogène $C^{10}H^{11}Br + C^{10}H^{10} + BrH$ suit les mêmes lois générales que la dissociation de l'acide iodhydrique.

La décomposition est limitée, mais elle augmente avec la température, et la raréfaction des gaz facilite la dissociation.

Hydrate de chloral. — Naumann[1] a montré, en 1877, que la densité de vapeur de l'hydrate de chloral, qui devrait être 5,72, varie en réalité entre 2,81 et 2,82, ce qui ne peut s'expliquer que de deux façons : ou la molécule d'hydrate de chloral occupe deux volumes, ou bien, à la température à laquelle cette densité de vapeur a été déterminée, l'hydrate est dissocié en deux molécules de vapeur d'eau et une molécule de chloral anhydre.

C'est dans le but de montrer l'existence de cette dissociation que Moitessier et Engel, Troost, Wurtz, Naumann, Wiedemann et Schulze ont tenté des expériences successives. Les premières[2] ont fait voir que la tension de vapeur de ce composé à l'ébullition (97° à 97°,5) est de 814^{mm},5, c'est-à-dire supérieure à la pression atmosphérique ; cet excès de la tension de vapeur sur la pression atmosphérique ne peut provenir que de la formation d'un mélange de vapeur d'eau et de chloral anhydre.

A peu près à la même époque, Troost[3], critiquant les expériences de Moitessier et d'Engel, admettait bien la dissociation

[1] *D. Ch. G.*, tom. IX, pag. 822, en extrait dans le *Bulletin de la Société chimique*, tom. XXVII, pag. 21.

[2] *C. R.*, tom. LXXXVI, pag. 971.

[3] *C. R.*, tom. LXXXVI, pag. 1021.

de l'hydrate de chloral, mais partiellement, en sorte que cette dissociation ne suffirait pas à expliquer la densité de vapeur anormale du composé.

Mais Wurtz[1] a démontré qu'en réalité la vapeur d'hydrate de chloral se conduisait comme un mélange à volumes égaux de vapeur d'eau et de chloral anhydre. La démonstration résulte des faits qui se produisent lorsqu'on introduit dans l'appareil, d'une part l'oxalate de potassium cristallisé $C^2O^4K^2,H^2O$, d'autre part l'oxalate anhydre du même corps.

Le premier ne perd pas son eau de cristallisation dans une atmosphère d'hydrate de chloral. Mais l'oxalate anhydre s'hydrate aussi facilement dans cette atmosphère à 79° ou 100° que dans un mélange d'air et de vapeur d'eau à volumes égaux ou dans un mélange de chloroforme et de vapeur dans les mêmes proportions ; il est même à remarquer que, dans ces derniers mélanges, la tension de la vapeur d'eau est sensiblement supérieure à la tension de dissociation de l'oxalate hydraté. Les mesures effectuées par Wurtz, simultanément avec un tube contenant de la vapeur de chloral et un autre tube contenant de l'air humide dans lequel la tension de la vapeur d'eau serait la même que dans la vapeur d'hydrate de chloral supposé complètement dissocié et à 100°, ont accusé la même diminution de pression dans les deux appareils lorsqu'on mettait les vapeurs en contact avec l'oxalate anhydre. Les phénomènes sont absolument identiques si l'on opère comparativement avec l'hydrate de chloral à 100° et une atmosphère artificielle de chloroforme et de vapeur d'eau dans les conditions précédentes.

Les mêmes expériences ont été faites à 79° et avec le même succès (la tension de dissociation de l'oxalate cristallisé déterminée après $31^h,15'$ était de 37^{mm}).

L'oxalate de potassium anhydre s'hydrate donc sensiblement

[1] *C. R.*, tom LXXXVI, pag. 1170.

de la même façon dans une atmosphère d'hydrate de chloral ou dans une atmosphère de chloroforme humide ou d'air humide renfermant chacune de l'eau à l'état de vapeur sous la même pression.

En 1878, Wiedemann et Schulze[1] ont employé la méthode de diffusion pour montrer que l'hydrate de chloral se dissocie sous l'influence de la chaleur ; s'il est vrai, comme l'a montré Troost, que ces expériences ne permettent pas de déterminer la tension de dissociation de ce composé, il n'en reste pas moins établi que cette dissociation est réelle.

Naumann[2] est également arrivé au même résultat en distillant de l'hydrate de chloral dans une cornue qui communique avec un réfrigérant ascendant de manière à condenser la plus grande partie des vapeurs produites et à les ramener dans la cornue. Il a ainsi constaté qu'au bout de quelque temps il y a dans la cornue de l'hydrate de chloral avec un excès d'eau et que le récipient refroidi contient du chloral anhydre mélangé à du chloral hydraté.

On peut encore citer de nouvelles expériences de Moitessier et Engel (*C. R.*, tom. LXXXVIII, pag. 285), pour apporter une preuve de plus en faveur de cette dissociation. Une cornue à col recourbé est mise en communication avec un ballon, refroidi à 10 degrés par un courant d'air, dont une douille inférieure est munie d'un tube fermé par un robinet à son extrémité libre. La cornue reçoit un mélange de chloroforme et d'hydrate de chloral, puis l'on chauffe l'appareil ainsi monté. On constate alors que le chloroforme condensé dans le tube à robinet est trouble et se sépare bientôt en deux couches ; l'inférieure formée par du chloroforme, la supérieure formée d'eau et d'un peu d'hydrate de chloral. En ouvrant le robinet, il est possible de séparer le chlo-

[1] *Ann. de Phys. und Chem.*, tom. VI, pag. 29.
[2] *D. Ch. G.*, tom. XII, pag. 736.

roforme de l'eau. Grâce à l'emploi du chloroforme qui dissout le chloral anhydre, on peut donc mettre en évidence la dissociation de l'hydrate de chloral à une température que les auteurs évaluent à 61°.

En résumé, le chloral se combine facilement à l'eau pour donner de l'hydrate de chloral, mais inversement ce composé chauffé se dédouble en eau et en chloral anhydre.

Bien que des mesures, analogues à celles effectuées par Lemoine sur l'acide iodhydrique, n'aient pas été faites pour l'hydrate de chloral, nous avons cru devoir parler ici de la dissociation de ce composé, à cause des conclusions énoncées, dès 1879, par Moitessier et Engel[1] et que nous résumons.

La dissociation de l'hydrate de chloral commence à 15°, et cette dissociation a lieu, même en présence d'un excès de l'un des composants, tant que la tension de ce composant n'est pas supérieure à la tension de dissociation du composé à la température à laquelle on opère.

Lorsque la tension de l'un des composants est supérieure à la tension de dissociation du composé, il n'y a plus décomposition; si, malgré cela, le composé reste volatil à la température à laquelle on opère, on pourra en prendre la densité de vapeur, comme l'a fait Wurtz pour le pentachlorure de phosphore. Dans le cas où le composé n'est pas volatil à cette température (hydrate de chloral à 60°), il est impossible d'en déterminer la densité de vapeur.

Enfin, lorsque deux corps gazeux donnent naissance par leur combinaison à un composé dissociable, celui-ci ne se forme que lorsque la tension des composants est supérieure à la tension de dissociation, quelle que soit d'ailleurs leur tension propre.

Carbamate d'ammonium (carbonate anhydre d'ammonium). — Lorsque l'on fait réagir l'anhydride carbonique sec sur du gaz

[1] *C. R.*, tom. LXXXVIII, pag. 816.

ammoniac également sec, les deux gaz se combinent dans les proportions de deux volumes de CO^2 pour 4 volumes de AzH^3 en donnant le corps Co^2AzH^2,AzH^4, qui est le sel ammoniacal de l'acide carbamique inconnu Co^2AzH^2,H. Mais la chaleur en agissant sur le carbamate d'ammonium décompose ce produit. Si cette décomposition se fait dans un espace limité, elle est elle-même limitée, comme l'a montré Naumann ; on a donc encore affaire ici à une véritable dissociation. Les tensions de dissociation déterminées par cet auteur [1] sont les suivantes :

Température	Tension	Température	Tension	Température	Tension	Température	Tension
°	mm	°	mm	°	mm	°	mm
— 15	2.6	10	29.8	26	97.5	42	278
— 10	4.8	12	34.0	28	110	44	316
— 5	7.5	14	39.0	30	124	46	354
0	12.4	16	46.5	32	143	48	402
+ 2	15.7	18	53.7	34	166	50	470
4	19.0	20	62.4	36	191	55	600
6	22.0	22	72.0	38	219	60	770
8	25.7	24	84.8	40	248		

Ces mêmes tensions, déterminées en 1886 par Erkmann [2], concordent suffisamment avec celles de Naumann.

Il résulte de ces expériences que :

1° Le carbamate n'est pas volatil sans décomposition, et qu'il se dédouble complètement en anhydride carbonique et ammoniaque au moment de la volatilisation ;

2° Pour chaque température, il y a une tension de dissociation constante et un équilibre tel que les quantités de molécules de carbamate qui se décomposent et qui se reconstituent dans un même temps sont égales entre elles ;

[1] *Annalen der Chem. u. Pharm.*, tom. CLX, pag. 1, et *D. Ch. G.*, tom. IV, pag. 779 et 815, n°s 14 et 15, en extrait in *Bull. Soc. chim.*, tom. XVI, pag. 215.

[2] *D. Ch. G.*, tom. XVIII, pag. 1154 et 1157.

3° La courbe qui représente la tension de dissociation est continue et analogue à la courbe des tensions de vapeur des corps solides et liquides;

4° La dissociation et la formation du carbamate d'ammonium ne se font que très lentement ; la durée de ces phénomènes est notablement diminuée lorsqu'on augmente la surface du carbamate en excès;

5° Les vitesses de dissociation et de combinaison sont d'autant plus petites que la tension existante se rapproche davantage, en plus ou en moins, de l'équilibre de tension ;

6° La vitesse de la dissociation, toutes choses égales d'ailleurs, paraît être plus grande pour des températures élevées que pour des températures faibles.

Engel et Moitessier [1] ont aussi étudié la dissociation du carbamate d'ammonium, et ont montré l'action d'un excès d'anhydride carbonique sur le phénomène. Celui-ci empêche complètement la dissociation lorsque sa tension est supérieure, à la température où l'on opère, à la tension de dissociation du carbamate. Si, dans un tube manométrique contenant du carbamate d'ammonium, on introduit de l'anhydride à une pression donnée, et si, la température de l'expérience étant invariable, on augmente le volume de ce gaz, la pression suit la loi de Mariotte jusqu'au moment où, cette pression devenant plus faible que la tension de dissociation du composé, une partie de celui-ci se décompose en fournissant une quantité de CO^2 et de AzH^3 telle que la tension du gaz reste constante et égale à la tension de dissociation.

Ainsi la présence de l'un des composants empêche, ou tout au moins limite, la décomposition du carbamate, de même que, dans les expériences de Debray sur le carbonate de calcium, la décomposition était limitée par la présence de l'anhydride carbonique. Il est vrai qu'Isambert [2], en répétant ces expériences, a cru pou-

[1] *C. R.*, tom. XCIII, pag. 595.
[2] *C. R.*, tom. XCII, pag. 731.

voir affirmer que la tension totale, dans le cas d'un excès de l'un des composants, est un peu supérieure à la tension de dissociation; mais Engel et Moitessier, puis Naumann, ont fait remarquer que, la combinaison de CO^2 et de AzH^3 et la décomposition de Co^2AzH^2,AzH^4 se faisant lentement, Isambert n'était probablement pas arrivé à la décomposition limite.

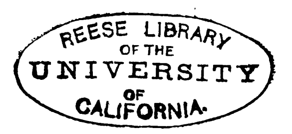
D'ailleurs, Isambert, dans un autre travail[1], reconnaît que les vapeurs de carbamate d'ammonium se conduisent, sous l'influence de la compression, comme un mélange d'anhydride carbonique et de gaz ammoniac. Ainsi, à 61°, la pression variant de 540^{mm} à 800^{mm}, le rapport $\frac{P_0V_0}{P_1V_1} = 1.004$, et à 62°, la pression variant de 290^{mm} à 350^{mm}, on trouve pour ce même rapport la valeur 1.003, résultats peu différents de l'unité (P_0 et V_0 représentant respectivement la pression et le volume primitif, P_1 et V_1 la pression et le volume à la fin de l'expérience).

La volatilisation du carbamate d'ammonium est donc un phénomène de dissociation simple et la tension limite est la somme des tensions exercées par CO^2 et par AzH^3.

Isambert combat d'ailleurs les conclusions de Moitessier et Engel d'après lesquelles, lorsqu'il existe, par exemple, un excès d'acide carbonique tel que la tension de celui-ci soit inférieure, à la température de l'expérience, à la tension de dissociation du composé, celui-ci subit une décomposition partielle de telle sorte que la pression finale est égale à la tension de dissociation.

Il essaye de démontrer l'inexactitude de cette assertion en s'appuyant, d'une part sur une formule établie par Horstmann en Allemagne, Guldberg et Waagen en Suède et Lemoine en France. Ces savants ont trouvé que la loi des tensions, à une même température, était donnée par la formule $x^2y = C$, dans laquelle, pour le carbamate d'ammonium, x est la pression de l'ammoniaque et y celle de l'anhydride carbonique. Si donc on n'a pas ajouté

[1] *C. R.*, tom. XCVI, pag. 340.



un excès de gaz libre, c'est-à-dire si CO^2 et AzH^3 sont dans le rapport de un volume du premier pour deux volumes du second, p étant la pression totale, on aura :

$$\left(\frac{2}{3}p\right)^2 \frac{1}{3}p = \frac{4}{27}p^3 = C.$$

S'il existe un excès d'ammoniaque, a étant la tension de ce gaz en excès et b celle du carbamate, on a :

$$\left(\frac{2}{3}b + a\right)^2 \frac{1}{3}b = \frac{4}{27}p^3$$

d'où :

$$(3a + 2b)^2 b = 4p^3.$$

Si a est, au contraire, la tension de l'excès de CO^2, il vient :

$$\left(\frac{2}{3}b\right)^2 \left(\frac{1}{3}b + a\right) = \frac{4}{27}p^3$$

d'où :

$$(b + 3a)b^2 = p^3.$$

Etant donnés a et b, on peut, par le calcul, déterminer p et comparer la valeur ainsi trouvée à celle que fournit l'expérience. Isambert a repris les déterminations faites autrefois par Lemoine entre de très faibles intervalles de température (17°,7 à 21°,8) et a étudié le phénomène sur une plus grande étendue de l'échelle thermométrique (de 34° à 52°,6) en faisant varier l'excès d'anhydride carbonique et d'ammoniaque. La concordance entre les diverses valeurs de p est satisfaisante, et cette pression finale serait supérieure à la tension de dissociation. Peut-être faut-il attribuer ce fait à ce que la limite de dissociation du composé n'est atteinte que très lentement et à ce que les résultats d'Isambert ne sont pas ceux que l'on observerait à la limite.

En résumé, lorsqu'on soumet le carbamate d'ammonium à l'action de la chaleur, il se dissocie sans se volatiliser, fait semblable à celui que présente l'hydrate de chloral.

La tension de dissociation, somme des tensions de CO^2 et AzH^3 libre, est constante avec la température et croît avec

celle-ci ; un excès de l'un des composants limite la décomposition.

II. — Variation de la tension de dissociation.

Nous avons étudié, dans les pages précédentes, les cas, en quelque sorte normaux, de la dissociation des systèmes homogènes, c'est-à-dire les cas dans lesquels la tension de dissociation, constante pour une même température, augmente quand la température s'élève.

On connaît, par contre, des exemples de dissociation de systèmes homogènes qui paraissent constituer des exceptions à la loi que nous venons d'énoncer relativement aux valeurs de la tension de dissociation aux diverses températures. Nous citons, dans ce qui va suivre, les plus importants parmi ces cas.

Chlorure et fluorure de silicium. — Troost et Hautefeuille [1] ont montré que le sesquichlorure et le sesquifluorure de silicium pouvaient se former à des températures supérieures à celle à laquelle ils se décomposent.

Le sesquichlorure a une tension de dissociation qui, sensiblement nulle à 350°, croît rapidement et devient considérable vers 440° ; à 800° la décomposition est presque complète, mais vers 1000° il y a recombinaison des éléments, de telle sorte que le sesquichlorure offre un maximum de dissociation vers 800°.

Stable au-dessous de 350° et au-dessus de 1000°, il offre entre ces deux températures une très grande instabilité.

L'étude de cette variation de la tension de dissociation a permis à Troost et Hautefeuille d'expliquer le phénomène qu'ils ont appelé *volatilisation apparente* du silicium.

Dans un tube en porcelaine, muni à l'une de ses extrémités d'un regard en verre, on place du silicium, puis on porte le le tube à la température de fusion de ce métalloïde. Si l'on fait

[1] *C. R.*, tom. LXXIII, pag. 443 et 563.

passer un courant d'hydrogène contenant des quantités même faibles de chlorure Si Cl^4, on ne tarde pas à voir se former dans le tube un nuage épais et un dépôt très abondant, sur les parois, d'une substance analogue au noir de fumée et constituée par du silicium amorphe. Il semble donc que ce métalloïde a été volatilisé; mais si l'on se rappelle que le chlorure de silicium $SiCl^4$ peut se combiner au-dessous de 1000° au silicium, il faut admettre la formation, dans les parties les plus chaudes, du composé Si^2Cl^6 provenant de la réaction :

$$6\,SiCl^4 + 2\,Si = 4\,Si^2Cl^6.$$

Toutefois le sous-chlorure ainsi formé, entraîné par le courant gazeux, passe dans les parties du tube où la température est voisine de 800°. Il se décompose alors en fournissant du silicium qui se dépose et du chlorure $SiCl^4$.

Le phénomène, quoique beaucoup moins rapide, est plus frappant encore si l'on emploie un courant d'hydrogène chargé de fluorure de silicium $SiFl^4$. Pour les mêmes raisons que ci-dessus, on observe la volatilisation apparente du silicium, lequel forme, à l'extrémité du tube, un anneau adhérent dont l'épaisseur augmente bientôt au point de remplir toute la section; cet anneau est constitué par un lacis de cristaux de silicium souvent mesurables et très éclatants.

Le bore a donné aux mêmes savants des résultats de tous points comparables à ceux qui précèdent.

Protochlorure de platine. — Le platine métallique, porté à 1400° environ, n'est ni fusible, ni volatil dans le vide ou dans un courant de gaz inerte; cependant un courant de chlore peut amener la volatilisation apparente de ce corps qui est fixe à la température de l'expérience. Il se forme alors du protochlorure de platine, plus stable à la température de 1400° qu'à une température inférieure; dans les conditions de l'expérience, ce chlorure, passant assez lentement par des températures auxquelles sa stabi-

lité est moindre, se dédouble en platine qui se dépose et chlore gazeux qui est entraîné.

Ce composé possède, comme les précédents, la propriété de se former à une température supérieure à celle où il se décompose.

Ce fait s'explique encore par la considération d'un maximum de dissociation de ce corps.

Protoxyde d'argent.— Ce corps se décompose complètement en argent et oxygène à une température de 200°. Cependant Proust d'une part, Sainte-Claire Deville et Debray de l'autre, avaient montré que cet oxyde peut exister à une température notablement supérieure.

Troost et Hautefeuille ont pu produire cet oxyde sous l'influence de l'oxygène de l'air à une température de 1400° environ, en employant les tubes chaud et froid de Sainte-Claire Deville.

Ozone. — On sait que la production de l'ozone est favorisée par une basse température ; la tension de dissociation de la molécule d'ozone augmente donc avec la température et à 250°, sous la pression ordinaire, la décomposition est totale.

Troost et Hautefeuille ont cependant pu former de l'ozone à une température voisine de 1300 à 1400°. Ce sont encore les tubes chaud et froid de Deville que ces chimistes ont employés. Le tube intérieur est en argent, et dans l'espace annulaire on fait passer un courant d'oxygène. Il se forme alors, sur le tube d'argent, un dépôt d'oxyde d'argent insoluble dans l'acide acétique et soluble dans l'ammoniaque avec dégagement de gaz.

Si, par un tube de petit diamètre logé dans le tube froid, on extrait une certaine quantité de gaz, on peut produire la décoloration de l'indigo et les autres réactions de l'ozone.

Acide sélénhydrique.—Lorsqu'on chauffe vers 1300°, en tube scellé, du gaz hydrogène sélénié, il se décompose en donnant

naissance à de l'hydrogène et à du sélénium ; mais la décomposition est incomplète. Si l'on fait la même expérience en partant du sélénium et du gaz hydrogène, il se forme une certaine quantité d'hydrogène sélénié ; la combinaison est d'ailleurs incomplète, et il reste de l'hydrogène non combiné et du sélénium isolé. L'acide sélénhydrique offre donc aussi deux phénomènes inverses qui se produisent à une même température et qui tendent vers un état d'équilibre.

Ditte[1] a cherché si la limite de dissociation était constante avec la température et si cette limite subissait des modifications lorsqu'on fait varier la température elle-même. Il a, à cet effet, effectué des expériences en partant des deux systèmes H et Se d'une part, SeH^2 de l'autre.

Dans un tube en verre vert, on introduit du sélénium et de l'hydrogène, puis on chauffe à une température donnée ; après avoir maintenu cette température aussi constante que possible pendant un temps assez long, on refroidit brusquement le tube au-dessous de la température où l'hydrogène et le sélénium peuvent se combiner l'un à l'autre. On surprend ainsi et l'on fixe l'état d'équilibre du système $Se+H+H^2Se$, tel qu'il était, à très peu près, à la température de l'expérience.

La même opération est ensuite effectuée, à la même température, en partant de l'hydrogène sélénié qui fournit également le système $Se+H+H^2Se$.

Le tableau ci-dessous donne la variation de l'état d'équilibre avec la température, relativement à la formation de H^2Se en partant de $H + Se$:

[1] *Annales de l'École normale supérieure* [2], tom. I, pag. 293.

Températures.	Durée de l'expérience en heures.	Quantités °/₀ de H^2Se formé.
203°	168	0.0
250°	194	6.8
275°	170	12.0
305°	140	28.8
350°	74	37.8
440°	69	51.7
Vers 500°	16	60.7
520°	22	63.9
590°	42	47.3
640°	4	43.1

Il résulte de ces données que la quantité d'hydrogène sélénié formé va en augmentant jusque vers 500°, température pour laquelle cette quantité est maximum, puis diminue si la température s'élève encore. De plus, jusque vers 203° la quantité d'hydrogène sélénié est inappréciable.

Les résultats sont encore plus intéressants lorsqu'on élève successivement la température de tubes contenant de l'hydrogène sélénié tout formé. Nous venons de voir que ce corps se décompose partiellement; les quantités d'acide sélénhydrique qui restent dans l'appareil varient, comme l'indique le tableau ci-dessous, avec la température :

Températures.	Durée de l'expérience en heures.	Quantités °/₀ de H^2Se non décomposé.
155°	214	37.0
203°	168	37.7
255°	5	47.1
245 à 255°	5	28.1
» »	27	27.3
» »	72	24.6
270 à 275°	170	20.2
» »	170	20.3
305°	120	22.6
325°	140	28.9
350°	18	37.9
»	30	37.0
440°	20	51.2
440°	29	51.7

L'inspection de ces résultats montre d'abord que la décomposition est d'autant plus rapide que la température est plus élevée ; la limite de cette décomposition n'est d'ailleurs atteinte qu'au bout d'un temps assez long. En particulier, entre 245° et 255°, la quantité d'hydrogène sélénié non décomposé varie de 28,1 à 24,6 pour une durée d'expérience variant elle-même de 5 heures à 72 heures, tandis qu'à 350° la même quantité varie de 37,9 à 37 pour une durée variant de 18 à 30 heures.

Comparons maintenant les résultats fournis par les deux séries d'expériences concernant, d'une part, la formation de l'hydrogène sélénié, d'autre part, la décomposition de ce corps.

Pour les températures les plus basses, on observe des écarts considérables, alors que l'on devait s'attendre à un accord parfait entre les nombres inscrits dans les dernières colonnes des deux tableaux. Ainsi H^2Se ne commence à se former que vers 250°, alors qu'il commence à se décomposer au-dessous de 155°; en outre, à 255° la quantité de H^2Se formé est 6,8, la quantité décomposée 47,1; de même, à la température de 270° à 275°, la quantité formée est 12,0, la quantité décomposée 20,2. Il suffit, pour rendre compte de ces différences, de rappeler que la durée de l'expérience influe d'une façon considérable sur les résultats, de telle sorte que, à ces températures, les nombres trouvés caractérisent une phase passagère et non l'état final de la réaction. A partir de 305°, au contraire, la concordance est parfaite et l'on peut regarder les chiffres trouvés dans ces conditions comme l'expression de l'état d'équilibre. Il ressort donc de là que, quel que soit le point de départ, H + Se ou H^2Se, la quantité d'acide sélenhydrique décomposée augmente avec la température, passe à 270° par un maximum, puis diminue jusque vers 520° et enfin augmente à partir de cette température d'une façon normale. Il existe donc, dans ce cas, un minimum de dissociation pour lequel la quantité d'acide sélenhydrique formé dans un espace restreint est maximum.

Volatilisation apparente du Sélénium. — Ces expériences permettent d'expliquer un fait assez bizarre, la volatilisation du sélénium à une température bien inférieure à son point d'ébullition.

Ditte a montré que, si l'on introduit un tube scellé, contenant du sélénium et de l'hydrogène, dans un bain de vapeur de soufre à 440°, une partie du tube restant hors du bain à une température inférieure à la précédente et évaluée approximativement à 250°, on constate qu'il se forme à la partie émergente, la plus voisine du couvercle du bain, du sélénium cristallisé.

En soufflant une boule dans cette partie, on peut recueillir des cristaux mesurant jusqu'à 20 millim. de longueur ; ces cristaux sont formés par des prismes hexagonaux creux et terminés par des facettes.

L'analyse du système contenu dans la partie la plus froide du tube, et dans la partie portée à 440°, montre d'ailleurs que la composition y est identique et la même que celle qui correspond à l'état d'équilibre à 440°.

Un phénomène semblable se reproduit dans la vapeur de mercure à 350°, mais l'anneau n'apparaît qu'après cinq ou six heures.

Ainsi, le sélénium semble se volatiliser à 350°. Cette température paraît même la plus favorable à la production de cristaux nets, bien que le phénomène ne se produise alors qu'au bout de cinq ou six heures.

Les cristaux obtenus sont très brillants, doués de l'éclat de l'acier poli, et ressemblent beaucoup, par leur couleur bleuâtre et par leur disposition en anneau, aux bouchons feutrés obtenus par Troost et Hautefeuille en faisant passer sur du sélénium fondu des vapeurs de chlorure de sélénium.

Si l'on fait l'expérience avec un gaz sans action sur le sélénium, celui-ci est encore volatilisé ; mais ce corps se dépose, presque toujours alors, sous forme pulvérulente avec quelquefois de très

petites aiguilles cristallisées, en un point quelconque de la partie émergente du tube.

L'explication de ce phénomène est donnée par l'étude de la dissociation de l'acide sélénhydrique.

L'hydrogène, chauffé dans la partie inférieure du tube à 440°, se combine au sélénium en quantité limitée ; puis, par suite de mouvements dans la masse gazeuse, l'hydrogène sélénié formé, arrivant dans la partie froide du tube la plus voisine du bain, passe en un point où la température est peu éloignée de 270°. Or nous avons vu qu'à cette température la tension de dissociation du composé devient supérieure à celle qui correspond à la température de 440°; dès lors une certaine quantité d'acide sélénhydrique se décompose par cela même à ce niveau, et le sélénium, mis en liberté à une température inférieure à celle de son point de fusion, se dépose à l'état cristallisé. L'hydrogène provenant de cette décomposition est ramené au contact du sélénium à 440°, une nouvelle quantité de métalloïde vient cristalliser dans la partie froide, et la formation des cristaux est ainsi continue.

Le gaz hydrogène, constamment mis en liberté dans la partie froide du tube, sert en quelque sorte à transporter tout le sélénium, qui subit dès lors une volatilisation seulement apparente.

Acide tellurhydrique. — Si l'on chauffe vers 600° des tubes scellés contenant du tellure et de l'hydrogène, ces tubes renferment, après refroidissement brusque, une petite quantité de gaz absorbable par une solution de potasse concentrée ; mais cette quantité ne représente jamais qu'une faible partie de la masse de tellure et d'hydrogène mise en expérience.

Ditte, qui a étudié l'action de la chaleur sur l'acide tellurhydrique comme sur l'acide sélénhydrique, n'a pu arriver à des résultats aussi complets que pour le sélénium, à cause des températures très élevées auxquelles on est alors obligé d'opérer, températures qui sont voisines du point de fusion du verre.

Il a pu néanmoins montrer que la tension de dissociation de l'acide tellurhydrique augmente avec la température.

Ditte a réalisé en outre une volatilisation apparente du tellure, analogue à celle du sélénium, en chauffant Te + H dans un tube au bain de sable. Il a obtenu ainsi des cristaux qui peuvent atteindre vingt millimètres en longueur et un millimètre en épaisseur et qui offrent la blancheur de l'argent et l'éclat de l'acier poli.

Ces cristaux sont formés de prismes hexagonaux réguliers, surmontés d'une pyramide à six faces ; les angles sont égaux à ceux mesurés par G. Rose sur des cristaux provenant de la décomposition à l'air du tellurure de potassium.

Les analogies du tellure et du sélénium conduisent à admettre qu'il n'y a, dans la formation de ces cristaux de tellure comme dans celle des cristaux de sélénium, qu'un simple dépôt de tellure dû à un maximum de dissociation de TeH^2.

CHAPITRE IV.

DISSOCIATION PAR LES LIQUIDES.

En 1874, Ditte[1] a assimilé aux phénomènes de la dissociation la décomposition de certains sels sous l'influence de l'eau. La décomposition de ces sels par l'eau n'est pas complète ; elle est limitée par la quantité d'acide qui prend naissance pendant la décomposition, de telle sorte qu'il se produit un équilibre entre l'acide libre, le sel introduit et le sel basique qui se forme. Et cet équilibre est tel que, si la quantité d'acide, qui le limite comme la pression limite la dissociation, vient à diminuer, une nouvelle quantité de sel neutre se décompose pour fournir à l'eau une nouvelle quantité d'acide libre égale à celle qui existait primitivement. Si, au contraire, la quantité d'acide augmente, une certaine partie du sel basique est attaquée et l'oxyde constituant le sel à l'état basique sature l'acide en excès.

On voit, au simple énoncé de ces faits établis par les expériences que nous allons relater, combien sont analogues les lois du mode de décomposition par la chaleur, que Debray a appelé dissociation, et du mode de décomposition par l'eau, dont il va être question dans ce Chapitre. Sans doute l'eau n'intervient pas seulement ici pour écarter les unes des autres les molécules du composé, ainsi que le fait la chaleur ; elle joue un rôle d'agent chimique, comme on va le voir, et à ce titre les phénomènes de dissociation par l'eau ne sont pas rigoureusement compris dans la définition donnée par Deville et rappelée au début de ce tra-

[1] *C. R.*, tom. LXXIX, pag. 915.

vail. Mais remarquons que la dissociation, telle que l'a définie Deville, est en somme caractérisée avant tout par l'instabilité de l'équilibre où se trouvent simultanément d'une part le composé lui-même, d'autre part les composants qui résultent de la dissociation, ainsi que par la simultanéité, dans des conditions expérimentales rigoureusement identiques et dans le même espace, de la décomposition du composé et de la recombinaison des éléments mis en liberté ; or cette instabilité de l'équilibre, de même que la simultanéité de deux réactions inverses l'une de l'autre, caractérisent aussi les phénomènes dont il va être question. Nous verrons d'ailleurs que l'analogie de ces deux catégories de phénomènes se poursuit jusque dans les particularités et les exceptions que l'on observe, pour certains corps, aux lois générales auxquelles obéissent les cas que l'on peut appeler normaux. Par là se trouve justifiée l'appellation, d'ailleurs universellement adoptée aujourd'hui, de *dissociation par les liquides* par laquelle on désigne les phénomènes dont l'étude va faire l'objet de ce Chapitre ; par là se trouve justifiée également la place que nous avons cru devoir donner à cette étude dans notre travail.

I. Dissociation par l'eau.

Sulfate de mercure. — Lorsqu'on ajoute, dans un volume déterminé d'eau distillée, du sulfate neutre de mercure, qui est blanc, il prend une coloration jaune par décomposition en sulfate basique $SO^4Hg,2HgO$ et acide sulfurique. Si l'on continue à ajouter du sel neutre, un moment arrive où il ne se forme plus de sulfate basique, où l'eau ne s'enrichit plus en acide, si bien que le sulfate neutre se dissout simplement dans l'eau jusqu'à saturation de la liqueur.

En outre, une solution sulfurique décompose le sulfate neutre mercurique tant qu'elle ne contient pas 67 d'anhydride sulfuri-

que par litre ; mais à partir de ce moment le sel se dissout sans décomposition.

Pour expliquer les faits que nous venons d'énoncer, il convient d'étudier d'abord la solubilité du sulfate basique de mercure en employant des solutions contenant des quantités croissantes d'acide sulfurique. Il est probable *a priori* que ce sel se dissoudra, puisqu'il est soluble dans les acides chlorhydrique, azotique et acétique.

Deville a donné les variations de la solubilité de ce composé en opérant sur des solutions de plus en plus riches en acide sulfurique. Le tableau ci-dessous donne la solubilité du sel à 12°.

Quantités de SO^3 au début.	Quantités de SO^3 à la fin de l'expérience.	Quantités de HgO dissoutes.
6,0	6,2	1,3
18,0	19,0	7,1
32,4	34,1	14,8
45,4	48,4	21,4
64,0	67,8	31,4
67,0	71,2	33,6
76,0	86,6	77,2

L'inspection de ces résultats montre que, lorsque la richesse de la liqueur en acide est inférieure à 67, il y a sensiblement proportionnalité entre les quantités d'acide et de sulfate basique dissous.

Par suite, la courbe de solubilité est représentée jusque-là par une ligne droite dont l'équation, déterminée par Ditte, est :

$$y = 0{,}508x - 1{,}178\,;$$

la courbe s'éloigne ensuite brusquement de l'axe des x, par suite d'un accroissement subit de l'ordonnée, au moment où la liqueur contient une quantité d'anhydride sulfurique suffisante pour dissoudre le sulfate mercurique sans décomposition.

Cette anomalie de la solubilité peut être expliquée en supposant que, lorsque la solution acide contient plus de 67 gram. d'acide sulfurique par litre, l'excès d'acide sert à transformer en sulfate neutre une quantité équivalente de sulfate basique.

La solution contiendrait alors 67 gram. d'anhydride libre, un excès de cet acide en sulfate neutre de mercure et une quantité de sulfate basique égale à la solubilité de ce composé dans la solution d'acide à 67 gram. Dès lors le fait peut être vérifié comme il suit. Si de la quantité d'acide sulfurique total que contient la solution on retranche celle qui correspond au sulfate neutre et celle qui correspond au sulfate basique, on doit trouver un nombre sensiblement égal à 67 gram.

Prenons, par exemple, le cas où la solution contient au début 76 gram. de SO^3; l'expérience montre que cette solution contient à la fois 86gr,6 d'acide, en même temps que 77gr,2 d'oxyde mercurique.

D'après notre hypothèse, la quantité de cet oxyde qui existe à l'état de sulfate basique correspond à la solubilité de ce sel dans une liqueur contenant 67 gr. de SO^3 libre par litre; le reste de l'oxyde est combiné à l'acide sulfurique en excès, sous forme de sulfate neutre formé d'après la réaction :

$$2SO^4H^2 + SO^4Hg, 2HgO = 3SO^4Hg + 2H^2O.$$

Si de la quantité totale d'acide 86,6 nous retranchons les 67 gram. nécessaires pour empêcher la décomposition du sulfate neutre et les 4gr,2 qui sont combinés à 33gr,6 d'oxyde à l'état de sous-sulfate dissous, il restera 86,6 — 67 — 4,2 = 15,4 d'anhydride sulfurique, quantité nécessaire pour maintenir le reste de l'oxyde mercurique 77,2 — 33,6 = 43,6 à l'état de sulfate neutre.

On peut, grâce à ce moyen, vérifier l'hypothèse de Ditte, par laquelle lorsque la liqueur ne décompose plus le sulfate mercurique neutre, cette solution contient une quantité déterminée et

constante d'acide sulfurique libre, du sulfate basique et du sulfate neutre de mercure.

Cette vérification peut encore se faire de la façon suivante.

On traite, à la température de 12°, du sulfate mercurique basique par une solution d'acide sulfurique contenant plus de 67 gram. de SO^3 par litre.

On laisse en contact plusieurs jours, et l'on détermine, lorsque l'état d'équilibre est atteint, les quantités d'anhydride sulfurique et d'oxyde mercurique dissous.

Soit A la première et B la seconde. Si de A on retranche 67, quantité constante de SO^3 qui empêche la décomposition du sulfate, puis $4^{gr},2$, quantité de SO^3 qui correspond au maximum de solubilité du sulfate basique dans les conditions de l'expérience, il restera une quantité *a* de SO^3 égale à A — 67 — 4,2.

Si de B, quantité totale de HgO, nous retranchons $33^{gr},6$, qui unis aux $4^{gr},2$ de SO^3 formeront du sous-sulfate, il restera une quantité B — $33^{gr},6$ de HgO, qui doit être équivalente à *a*.

C'est là ce que l'expérience vérifie toujours.

On peut également atteindre l'état d'équilibre en versant de l'eau pure, ou de l'eau contenant moins de 67 gram. de SO^3 par litre, sur du sulfate neutre en excès. D'abord, le sulfate mercurique se décompose jusqu'à ce que la quantité libre de SO^3 soit égale à 67 ; pendant ce temps le sulfate basique s'est dissous, et à partir de ce moment le sulfate neutre se dissout à son tour dans la liqueur. Ditte a déterminé encore dans ce cas les quantités de SO^3 et de HgO totales; un calcul analogue à celui que nous avons rapporté lui a permis de confirmer ses prévisions.

Enfin on peut prendre une solution où l'équilibre est déjà atteint et mettre cette solution en présence d'un excès de sulfate neutre et de sulfate basique. Si alors on augmente la quantité d'anhydride sulfurique libre, on constate que la quantité d'oxyde de mercure augmente dans la solution en quantité proportion-

nelle à l'excédent de SO^3 sur 67 gram. et conformément à la réaction :

$$2\,SO^4H + 2\,SO^4Hg, 2\,HgO = 3\,SO^4Hg + 2\,H^2O.$$

Si au contraire on étend la solution avec de l'eau distillée, une nouvelle quantité de sulfate neutre se décompose, quantité telle que, lorsque l'équilibre est atteint, le calcul et l'expérience indiquent dans la solution 67 gram. de SO^3 libre.

L'état d'équilibre de la solution est donc déterminé, à la température de 12°, par cette quantité de SO^3. Mais si nous reprenons la solution précédente lorsque l'état d'équilibre est atteint à 12°, et que nous chauffions légèrement, nous constaterons qu'elle jaunit par suite de la décomposition du sulfate neutre en sulfate basique. Donc, à la température à laquelle nous opérons, température supérieure à celle de 12° à laquelle nous avons fait la solution, la quantité 67 gram. de SO^3 libre n'est plus suffisante pour maintenir l'équilibre, et le sulfate neutre se décompose pour fournir une quantité de SO^3 libre telle que, ajoutée aux 67 gram. qui préexistent, elle puisse empêcher la décomposition du reste du sulfate neutre. En d'autres termes, la quantité d'anhydride sulfurique libre nécessaire pour maintenir l'équilibre augmente avec la température.

La présence d'un acide autre que l'acide sulfurique est sans influence sur les résultats. Il suffit, dans les cas d'une liqueur contenant de l'acide chlorhydrique ou de l'acide azotique, de tenir compte de la solubilité spéciale du sulfate basique dans la solution acide.

En résumé, il existe une quantité d'acide sulfurique, constante pour une même température, qui détermine l'état d'équilibre entre SO^3, (SO^4,Hg,2 HgO), SO^4Hg et H^2O, de même que la tension de dissociation, pour le carbonate de calcium par exemple, détermine l'équilibre entre CO^3Ca, CaO et CO^2. Si la quantité de SO^3 est inférieure à celle qui détermine l'équilibre pour

une température donnée, du sulfate neutre se décompose, de même que si, dans le cas du carbonate de calcium, la tension de l'anhydride carbonique est inférieure à la tension de dissociation, le gaz se dégage.

Inversement, si la quantité de SO^3 est supérieure à celle qui détermine l'équilibre, l'excès d'acide se combine au sous-sulfate pour former du sulfate neutre, de même que dans le cas de la dissociation de CO^3Ca, l'anhydride carbonique se combine à la chaux aussi longtemps que la tension est supérieure à celle de la dissociation du système à la température de l'expérience.

Enfin la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour maintenir l'équilibre augmente avec la température, de même que la tension de dissociation des systèmes hétérogènes s'accroît quand la température s'élève.

Un caractère cependant différencie ces deux catégories de phénomènes de dissociation par la chaleur et de dissociation par l'eau.

Nous avons dit, en effet, au début de notre travail, que Deville avait appelé dissociation la décomposition d'un corps sans l'intervention directe ou indirecte d'aucune action chimique. Or, dans le cas du sulfate neutre de mercure décomposé par l'eau, ce liquide intervient dans la réaction pour transformer l'anhydride sulfurique en acide. Toutefois, cette réserve faite, il existe une incontestable analogie entre la décomposition de certains sels par l'eau et la décomposition des systèmes hétérogènes par la chaleur.

L'étude de la dissociation par l'eau a acquis d'ailleurs une nouvelle importance par suite des rapprochements qu'elle a permis d'établir entre certaines combinaisons de la Chimie organique et de la Chimie minérale.

Depuis longtemps déjà, Berthelot et Péan de Saint-Gilles avaient montré que l'éthérification d'un alcool, par un acide quel qu'il soit, n'est jamais complète, et que la limite est déter-

minée par la formation de l'eau pendant le phénomène de l'éthérification. Ils ont montré également que la saponification d'un éther (phénomène inverse de l'éthérification) sous l'influence de l'eau, n'est jamais complète et que, dans ce cas encore, on arrive à une réaction limite, la même d'ailleurs que dans le cas de l'éthérification.

L'expérience montre en outre que, si l'éthérification est très lente à froid, elle devient beaucoup plus rapide à chaud ; toutefois la limite reste la même, pourvu que les corps qui agissent l'un sur l'autre à l'état liquide occupent à peu près tout l'espace dans lequel se fait l'opération [1].

Nitrate de bismuth [2]. — Si l'on traite des cristaux de nitrate neutre de bismuth, $[(AzO^3)^3Bi]^2$, $3\,H^2O$, improprement appelé nitrate acide, par une solution d'acide nitrique étendue, on constate que ce nitrate se dédouble en azotate de bismuthyle et acide azotique. La liqueur aqueuse contient plus d'acide libre; en même temps, si l'on prolonge suffisamment le contact de l'eau avec le sel, il se dissout une certaine quantité d'azotate de bismuthyle.

Si l'on détermine, comme pour le sulfate basique de mercure, la solubilité du nitrate de bismuthyle dans une liqueur de plus en plus riche en AzO^3H et à une température de 12°, on pourra construire la courbe de solubilité de ce sel dans les conditions de l'expérience. Cette courbe, qui n'est pas une droite comme dans le cas du sulfate mercurique basique, s'éloigne régulièrement de l'axe sur lequel on porte les quantités de AzO^3H, jusqu'au moment où la solution primitive contient 82 gram. d'anhydride azotique par litre. A partir de ce moment, la quantité d'oxyde de bismuth dissous n'augmente plus aussi rapidement et

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, tom. XVIII, pag. 239.
Ditte ; *C. R.*, tom LXXIX, pag. 956, 1874.

la direction de la courbe subit un changement brusque. La solution contenant 82 gram. d'anhydride azotique par litre ne décompose plus le nitrate $(AzO^3)^3Bi^2, 3H^2O$.

Considérons le cas où l'on opère avec un liquide contenant plus de 82 gram. d'anhydride azotique par litre. Lorsque ce liquide a agi sur le sous-nitrate de bismuth, nous pouvons supposer comme tantôt qu'il contient du nitrate neutre et du sous-nitrate de bismuth en quantité correspondante à la solubilité de ce sel dans la liqueur acide à 82 pour 1000 d'anhydride azotique.

Si l'on dose alors la quantité totale A d'anhydride azotique, on pourra la diviser en trois parties, savoir : 1° 82 gram. à l'état libre; 2° une certaine quantité à l'état d'azotate neutre ; 3° une autre partie qui se trouve dans la solution à l'état de sous-nitrate.

Si donc on retranche de la quantité totale A les 82 gram. d'anhydride azotique libre et la quantité du même corps qui correspond au sous-nitrate dissous, et qui est facile à déterminer d'après la courbe de solubilité de ce sel dans le liquide acide, on aura la quantité d'anhydride azotique combinée à l'état d'azotate neutre.

Si l'on retranche de même de la quantité totale d'oxyde de bismuth trouvée la quantité qui correspond au sous-nitrate en solution, la différence indiquera la quantité d'oxyde de bismuth dissous à l'état d'azotate neutre. Les quantités d'anhydride azotique et d'oxyde de bismuth trouvées ainsi sont équivalentes.

On peut encore partir d'une solution acide de nitrate neutre et y ajouter de l'eau ; il se forme alors un précipité de sous-nitrate qui augmente avec la quantité d'eau ajoutée, de telle sorte que le bismuth peut être précipité d'une façon complète par l'addition d'eau distillée à la liqueur primitive.

Reprenons la solution de nitrate neutre dans l'acide azotique faite à la température ordinaire et chauffons-la. Il se formera encore un précipité de sous-nitrate qui se redissout par refroidis-

sement et qui indique que la quantité d'anhydride azotique nécessaire pour empêcher la décomposition du nitrate neutre doit être plus grande à mesure que la température augmente. Le phénomène est donc semblable à celui que l'on observe avec le sulfate mercurique, et la quantité d'anhydride azotique nécessaire pour arriver à l'état d'équilibre à la température ordinaire est de 82 gram. par litre.

SOUS-NITRATE DE BISMUTH[1]. — Le sous-nitrate de bismuth cristallisé, obtenu dans l'expérience précédente, peut lui-même se décomposer sous l'influence d'une grande quantité d'eau froide.

Il perd rapidement alors son état et sa forme cristalline, par décomposition en acide azotique et en nitrate correspondant à la formule $(AzO^4Bi)^2 . Bi^2O^3$.

L'eau portée à l'ébullition permet d'effectuer plus facilement encore cette décomposition ; la quantité minimum d'anhydride azotique nécessaire pour empêcher la décomposition de $(AzO^4Bi)^2$, H^2O à 100° est de 4 gram. par litre, et la solubilité du sous-nitrate dans cette liqueur est de 1gr,3 environ. Cette solution peut dissoudre, en outre, des quantités très faibles du nitrate $(AzO^4Bi)^2, Bi^2O^3$. Cherchons à représenter graphiquement ce qui se passe lorsque l'on part d'une solution à 100° qui contient, d'une part le maximum de sous-nitrate de bismuth qu'elle peut dissoudre, d'autre part le maximum de nitrate neutre et la quantité d'anhydride azotique nécessaire pour empêcher la décomposition de ce dernier. Mettons cette solution en présence d'un excès de nitrate neutre, et ajoutons-y de l'eau en maintenant la température à 100°. Tant qu'il existera du nitrate en excès, celui-ci se décomposera pour fournir au liquide la quantité d'anhydride azotique nécessaire au maintien de l'état d'équilibre.

[1] Ditte ; *C. R.*, tom. LXXIX, pag. 956, 1874.

Si l'on prend donc pour abscisses les volumes successifs de la solution et pour ordonnées les quantités d'anhydride azotique libre, le point figuratif se déplacera suivant une droite parallèle à l'axe des V ; puis, au moment où la solution ne contiendra plus de nitrate neutre, la richesse en anhydride azotique libre diminuera, et la courbe se rapprochera de l'axe des volumes jusqu'au moment où cette quantité sera égale à 4 gram. par litre. A partir de cet instant, l'addition d'une nouvelle quantité d'eau à 100° amènera la décomposition du sous-nitrate en $(AzO^4Bi)^2Bi^2O^3$ et acide azotique, de telle sorte que la quantité totale d'acide nitrique libre restera constante, tant que tout le nitrate AzO^4Bi n'aura pas été décomposé ; par suite, le point figuratif de la courbe décrira encore une ligne droite parallèle à l'axe des V, mais plus rapprochée de cet axe que la première. La chute de la courbe indiquera donc, comme dans le cas des hydrates, que la liqueur contient un corps moins riche en oxyde que le précédent, corps qui se dissocie en fournissant une quantité d'anhydride constante mais inférieure à la précédente, de même que le chlorure d'argent ammoniacal $2AgCl,3AzH^3$ nous a présenté une tension inférieure à celle de $AgCl,3AzH^3$.

Trichlorure d'antimoine [1]. — Le trichlorure d'antimoine se décompose également sous l'influence de l'eau en oxychlorure et acide chlorhydrique libre. La décomposition ne s'arrête, d'après Ditte, que lorsqu'il s'est décomposé une quantité de trichlorure telle que la solution contienne 159 gram. d'acide chlorhydrique par litre. La solution contient en outre à ce moment de l'oxychlorure d'antimoine et du trichlorure.

Inversement, si l'on met du chlorure d'antimoine en contact avec une solution contenant plus de 159 gram. d'acide chlor-

[1] Ditte ; *C. R.*, tom. LXXIX, pag. 956, 1874.

hydrique par litre, l'oxychlorure est attaqué, et il se forme, d'après la réaction

$$SbOCl+2HCl=SbCl^3+H^2O,$$

une quantité de trichlorure proportionnelle à la quantité d'acide chlorhydrique en excès sur 159 gram.

OXYCHLORURE D'ANTIMOINE. — L'oxychlorure obtenu dans les opérations précédentes par l'action de l'eau sur le trichlorure est cristallisé en octaèdres. Ceux-ci peuvent, à leur tour, être décomposés par l'eau froide comme le sous-nitrate de bismuth, mais ils le sont surtout par l'eau chaude comme l'indique la transformation des octaèdres en prismes de Sb^2O^3.

La quantité d'acide nécessaire pour empêcher la décomposition de cet oxychlorure à 100° est de 3gr,5 par litre.

OXYCHLORURE DE CALCIUM.—L'oxychlorure $3CaO,CaCl^2,16H^2O$ se décompose aussi sous l'influence de l'eau en donnant de la chaux et du chlorure de calcium. La décomposition s'arrête à 10° lorsque la solution renferme 85 gram. de chlorure de calcium par litre; cette solution contient en même temps 1gr,3 de chaux. La quantité maximum de chlorure de calcium nécessaire pour empêcher la dissociation de l'oxychlorure augmente avec la température. Enfin on pourrait faire, avec ce composé, des expériences parallèles à celles que nous avons indiquées pour le sulfate mercurique et le nitrate de bismuth.

SULFATE DOUBLE DE POTASSIUM ET DE CALCIUM[1]. — Si à une solution saturée de sulfate de calcium on ajoute des quantités croissantes de sulfate de potassium, celui-ci amène d'abord la précipitation d'un corps blanc; l'analyse et la forme cristalline du précipité indiquent qu'il s'est alors produit du gypse, mais, si la

[1] *C. R.*, tom. LXXIX, pag. 1254, 1874.

quantité de sulfate de potassium va sans cesse en croissant, l'aspect du précipité change à partir du moment où cette quantité atteint 26 gram. par 1000 centimètres cubes de liqueur; le précipité se présente alors en houppes, fines et brillantes, constituées par du sulfate double de potassium et de calcium, de la formule $(SO^4Ca)^2SO^4K^2,3H^2O$.

C'est encore à Ditte que l'on doit l'étude de l'action du sulfate de potassium en solution sur le sulfate de calcium. Le sel double qui se forme ainsi dans les solutions de sulfate de calcium, par l'action de SO^4K^2, est lui-même décomposé par l'eau comme l'indiquent les expériences suivantes.

Si l'on traite ce composé par de l'eau en excès, on constate, après deux ou trois heures de contact, que le liquide contient environ 26 gram. de sulfate de potassium et de très faibles quantités de sulfate de calcium; quelle que soit la quantité d'eau ajoutée, pourvu que le sulfate neutre soit en excès, on arrive toujours aux mêmes résultats, si la température reste constante. Le sulfate double est donc décomposé par l'eau en sulfate de potassium et sulfate de calcium et la décomposition s'arrête lorsque la solution contient 26 gram. du premier par litre. Ces 26 gram. de sulfate de potassium représentent par suite la quantité de ce sel qui est nécessaire pour que le sulfate double ne soit plus décomposé par l'eau à 15°, c'est-à-dire qui limite la décomposition, comme 67 gram. de SO^3 et 82 gram. de Az^2O^5 limitent respectivement la décomposition du sulfate mercurique et celle de l'azotate neutre de bismuth.

On peut d'ailleurs effectuer, avec le sulfate double, des expériences parallèles à celles que nous avons rapportées plus haut.

On prend à cet effet une solution saturée de sulfate de potassium et on la fait agir sur du sulfate de calcium. Il se forme alors $(SO^4Ca)^2,SO^4K^2,3H^2O$ presque insoluble dans l'eau à 15°, température de l'expérience. Lorsque l'équilibre est atteint, on dose la quantité de sulfate de potassium existant dans la liqueur,

puis on ajoute de l'eau et après deux heures on recommence le même dosage, et ainsi de suite. On constate ainsi que la quantité de sulfate de potassium va en diminuant tout d'abord, puis qu'elle reste constante au moment où la solution contient sensiblement 26 gram. de sulfate de potassium par litre. Enfin la quantité de sulfate de potassium diminue de nouveau par addition d'eau et tend alors vers 0. Dans cette expérience, il s'est formé tout d'abord du sulfate double de potassium et de calcium à peu près insoluble, ce qui a fait diminuer la quantité de sulfate de potassium dissous. Au moment où cette quantité devient inférieure à 26 gram., qui est la limite pour empêcher la décomposition du sel double, celui-ci se décompose en fournissant la quantité de SO^4K^2 nécessaire pour maintenir la richesse égale à 26 gram. pour 1000 centim. cubes ; enfin lorsque tout le sel double a été dissocié par ce mécanisme, la quantité de SO^4K^2 diminue proportionnellement à la quantité d'eau ajoutée.

On peut également faire agir l'eau sur un excès de sulfate double. Deux ou trois heures après l'addition, l'eau contient de nouveau 26 gram. de SO^4K^2 par litre.

Dans l'un et l'autre cas, le liquide contient à la limite, en outre de la quantité de sulfate de potassium fixe, une quantité de sulfate de calcium égale à celle qui correspond à la solubilité de ce sel dans l'eau contenant 26 gram. de SO^4K^2 à 15° ; le liquide a dissous en outre une quantité négligeable de sulfate double.

Si l'on ajoute du sulfate de calcium à une solution contenant du sulfate de potassium en excès, il se forme de nouveau du sulfate double jusqu'à ce que la quantité de sulfate de potasse contenue dans la solution soit de 26 gram. par litre à la température de 15°.

26 gram. de sulfate de potassium sont donc bien la quantité de ce sel qui limite la décomposition du sulfate double.

On doit alors se demander si la quantité de sulfate de calcium en solution intervient dans la limite. Pour résoudre cette ques-

tion, Ditte est parti d'une solution saturée de sulfate de calcium à laquelle il a ajouté successivement des quantités croissantes de sulfate de potassium. Après chaque addition, les quantités de sulfate de calcium qui existaient encore dans un litre de la solution ont été :

SO^4K^2	SO^4Ca	SO^4K^2	SO^4Ca
gr.	gr.	gr.	gr.
0.......	2.360	20......	1.360
8.......	1.803	26......	1.360
10......	1.767	30......	1.360
12.......	1.660	55......	1.200
16.......	1.495	110......	0.748

Il résulte de ces expériences que la quantité de sulfate de calcium contenue dans la solution va en diminuant à mesure que la quantité de sulfate de potassium augmente. Le sulfate de calcium est donc moins soluble dans une solution de sulfate de potassium que dans l'eau ; aussi se forme-t-il très lentement un précipité de gypse.

Lorsque la solution contient environ 26 gram. de sulfate de potassiun, il se dépose du sulfate double sous forme de houppes d'aiguilles fines et brillantes. Il reste alors dans le liquide du sulfate de calcium dissous et une petite quantité de sulfate double.

Ainsi la décomposition du sulfate double n'est limitée que par la quantité de sulfate de potassium en solution.

La quantité limite de sulfate de potassium nécessaire pour maintenir l'équilibre du système

$$SO^4K^2,\ (SO^4Ca)^2SO^4K^2,3H^2O \text{ et } SO^4Ca,$$

laquelle est sensiblement de 26 gram. à 15°, croît avec la température.

La quantité de sulfate de potassium qui existe alors dans la

solution est toujours inférieure à celle qui correspond au maximum de solubilité de ce sel dans l'eau.

Ces expériences montrent donc que le sulfate double de potassium et de calcium se dissocie, sous l'influence de l'eau, comme le font les sels précédents et en suivant les mêmes lois.

La quantité de sulfate de calcium restant, lorsque l'équilibre est atteint à diverses températures, représente sensiblement la solubilité de ce sel dans les conditions de l'expérience, la petite quantité de sel double en solution pouvant être négligée.

De même que, dans le cas des systèmes hétérogènes, la présence dans l'atmosphère d'un gaz étranger ne modifie pas la tension de dissociation du composé, de même aussi que, dans le cas du sulfate mercurique, la présence d'un acide autre que SO^4H^2 ne modifie pas les lois de la dissociation de ce composé par l'eau, ainsi, dans le cas du sulfate double, la présence d'un sel sans action chimique sur les composés ou les composants est sans influence sur l'état d'équilibre qui existe à la limite de dissociation du composé par l'eau. Il suffit, pour s'assurer de l'exactitude de ce fait, de tenir compte, par exemple dans le cas du sulfate double de potassium et de calcium, de la solubilité propre du sulfate de calcium dans la solution du sel étranger.

Sulfate double de potassium et de plomb. — En faisant bouillir du sulfate de plomb avec une solution de sulfate de potassium, Ditte a obtenu un résidu constitué par du sulfate double de plomb et de potassium, de la formule SO^4Pb,SO^4K^2. Ce sulfate double se produit également à froid, mais beaucoup moins rapidement.

Ce sel se dissocie sous l'influence de l'eau jusqu'à ce que ce liquide contienne, à 10°, 3gr,5 de sulfate de potassium, à 15°, 4gr,9 et à 100°, 15gr,5 du même corps.

SULFATE DOUBLE DE PLOMB ET D'AMMONIUM. — De composition analogue à celle du sel précédent, ce sulfate double $SO^4Pb,SO^4(AzH^4)^2$ se dissocie aussi sous l'influence de l'eau en suivant les lois ordinaires de la dissociation. La quantité de sulfate d'ammonium qui limite la décomposition est de 78gr.9 par litre à 13° de 70 gram. à 99°,8.

Bicarbonates alcalins. — Lorsqu'on humecte du carbonate de sodium avec de l'eau et qu'on soumet les cristaux humides à l'action de l'anhydride carbonique, il se forme du bicarbonate de sodium d'après la réaction :

$$CO^3Na^2 + CO^2 + H^2O = 2\,CO^3HNa\,;$$

mais inversement, si l'on chauffe le bicarbonate de sodium à l'air libre, il se dédouble en CO^2, CO^3Na^2 et H^2O.

Les mêmes réactions sont applicables au carbonate de potassium.

Armand Gauthier[1] a montré que les bicarbonates de sodium et de potassium ne se décomposent pas à 20°. Un poids connu de ces sels, bien secs et purs, exposé dans le vide ne subit pas de perte de poids; la décomposition ne commence qu'entre 20° et 25°. Mais de 100° à 115° et à l'air libre, ces sels se transforment complètement en carbonate neutre.

D'autre part, Urbain a établi que cette décomposition est une dissociation puisqu'elle est limitée par les tensions de CO^2 et de la vapeur d'eau.

Mais si, comme l'a fait remarquer Debray, on expose une solution de bicarbonate de sodium à une température inférieure à 20° dans le vide, on voit se produire au sein du liquide une sorte d'ébullition par suite d'un dégagement d'anhydride carbonique.

[1] *C. R.*, tom. LXXXIII, pag. 257, 1876.
[2] *C. R.*, tom. LXXXIII, pag. 543.

Les bicarbonates sont donc dissociés sous l'influence de l'eau; la vitesse de décomposition est d'autant plus rapide que la solution est plus étendue.

Il eût été intéressant de savoir si cette décomposition suit les mêmes lois que la décomposition du sulfate mercurique par exemple. Mais l'acide carbonique CO^3H^2 formé dans ces conditions étant instable et se dédoublant en CO^2 et H^2O, il en résulte qu'on n'a pas déterminé la quantité d'acide nécessaire pour empêcher la décomposition du bicarbonate. Cependant, Dibbits[1] a mesuré, pour différentes températures, les diverses tensions que prennent $CO^2 + H^2O$ lorsque le bicarbonate est en solution saturée ; bien que les résultats soient seulement approximatifs, ils donnent cependant une idée de la marche de la dissociation.

	CO^3KH	CO^3NaH	CO^3AzH^4H
Températures	Tensions en millim.	Tensions en millim.	Tensions en millim.
15°	461	120	720
30°	»	212	»
40°	»	356	»
50°	»	563	»

Ces faits expliquent la décomposition des bicarbonates par un courant d'hydrogène sulfuré. Celui-ci réagit d'après l'équation

$$CO^3MH + H^2S = MSH + H^2O + CO^2.$$

La réaction inverse :

$$MSH + CO^2 + H^2O = CO^3MH + H^2S,$$

peut également se produire.

Ces faits s'expliquent si l'on admet que les bicarbonates se dissocient partiellement en présence de l'eau ; le courant de H^2S

[1] *Jour. für prakt. chem.*, nouv. ser., tom. X, pag. 417, en extrait dans le *Bul. Soc. chim.*, tom. XXIII, pag. 461, 1875.

empêchant la tension de dissociation de s'établir, la décomposition devient complète. La même explication s'applique à la réaction inverse.

Sulfures d'arsenic[1]. — L'orpiment se décompose sous l'influence de l'eau en donnant naissance à des quantités considérables d'hydrogène sulfuré. Or, on sait qu'une solution d'anhydride arsénieux traitée par l'hydrogène sulfuré donne un précipité jaune d'orpiment.

L'action de l'eau sur As^2S^3 est donc limitée par la réaction inverse de H^2S sur As^2O^3; mais si l'opération se fait en vase ouvert, tout le sulfure d'arsenic est décomposé par suite du départ de l'hydrogène sulfuré. Il arrive toutefois un moment où le dégagement est moins rapide et la vitesse de dissociation moins grande, parce qu'il se forme d'abord de l'oxysulfure d'arsenic, lequel est ensuite dissocié à son tour par l'eau. La différence de vitesse de la dissociation indique déjà la différence des systèmes contenus dans l'appareil.

Cependant, si l'on prépare de l'oxysulfure d'arsenic avec les diverses variétés d'anhydride arsénieux, les oxysulfures d'arsenic ne se dissocient pas également vite. Celui qui provient de l'anhydride cristallisé se dissocie plus vite que celui qui se forme dans la dissociation du sulfure lui-même, mais ce dernier se dissocie comme l'oxysulfure obtenu avec l'anhydride arsénieux vitreux.

Le trisulfure artificiel se dissocie moins facilement que le trisulfure naturel.

Le réalgar naturel ne se dissocie, dans les mêmes conditions, que très faiblement, et probablement parce qu'il contient de petites quantités de trisulfure.

Le pentasulfure As^2S^5 devrait donner, en se dissociant, de l'acide arsénieux et de l'hydrogène sulfuré ; en réalité, il donne

[1] De Clermont et Fromel ; *C. R.*, tom. LXXXVII, pag. 330, 1878.

de l'anhydride arsénieux, un précipité de soufre et un dégagement de H^2S, ce qui conduit à mettre en doute l'existence du composé As^2S^5 comme espèce chimique définie.

II. — Maximum de dissociation par l'eau.

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore sur du chlorure de plomb tenu en suspension dans l'eau chargée d'acide chlorhydrique, la liqueur se colore en jaune d'autant plus intense qu'elle est plus riche en acide chlorhydrique. Il se produit ainsi un chlorhydrate de perchlorure de plomb.

Inversement, ce composé est destructible par l'eau avec dégagement de chlore, mise en liberté d'acide chlorhydrique et précipitation de chlorure de plomb.

A la température de 120°, la quantité minimum d'acide chlorhydrique nécessaire pour empêcher la décomposition du chlorhydrate de perchlorure est de 290 gram. par litre; la solution peut alors contenir 180 gram. de chlorure de plomb.

Si l'on opère avec une solution concentrée d'acide chlorhydrique, la quantité de chlorure de plomb dissous diminue, et lorsque la solution est saturée d'acide chlorhydrique on trouve 42 gram. de $Pb Cl^2$ par litre.

D'autre part, si, dans une solution contenant 290 gram. de HCl et 180 gram. de chlorure de plomb, on fait passer un courant d'acide chlorhydrique et de chlore, on voit celui-ci se dégager en même temps que du chlorure de plomb se précipite à l'état de paillettes cristallines.

Si l'on trace alors la courbe de dissociation du chlorhydrate de perchlorure, en prenant comme abscisses les quantités croissantes d'acide chlorhydrique et pour ordonnées les quantités de chlorure de plomb en solution, on constate que, si la quantité de HCl augmente, celle du chlorure de plomb en solution augmente aussi, de même que celle du chlorhydrate de perchlorure, aussi

longtemps que le liquide ne contient pas une quantité de HCl supérieure à celle qui est nécessaire pour la formation des hydrates stables de HCl. Mais dès que la solution est assez riche pour contenir de l'acide chlorhydrique gazeux, la quantité de chlorure de plomb devient de plus en plus faible à mesure que la solution est plus chargée en HCl; la courbe se rapproche de l'axe sur lequel on porte les quantités de HCl.

Il existe donc un minimum de dissociation de ce chlorhydrate de perchlorure de plomb, minimum qui correspond au moment où la solution chlorhydrique contenant les hydrates non dissociables à la température ordinaire ne contient pas encore de gaz chlorhydrique simplement dissous, et dès lors la dissociation du composé augmente.

III. — Dissociation par des liquides autres que l'eau[1].

La dissociation des composés salins peut se produire dans des liquides autres que l'eau, en suivant d'ailleurs les mêmes lois. Seule la quantité du produit qui limite la décomposition varie, pour une même température, avec le liquide employé.

L'oxychlorure de calcium est décomposé par l'eau à 10° jusqu'à ce que celle-ci contienne 85 gram. de chlorure de calcium libre.

En présence de l'alcool éthylique et à 15°, la décomposition de ce corps est limitée par la présence de 130 gram. de chlorure de calcium par litre; avec l'alcool butylique et à 16°, la limite est réalisée par 54 gram. de $CaCl^2$ par litre; l'alcool amylique exige la présence à 16° de 48 gram. de $CaCl^2$ libre, et l'alcool propylique donne des résultats semblables.

On peut également répéter ces expériences avec le chlorure

[1] *C. R.*, tom. XCI, pag. 256.

double de potassium et de magnésium, l'iodure de cadmium et de potassium, etc.

IV. — Action générale de décomposition exercée par les dissolvants sur les composés dissous.

Ainsi que nous l'avons fait remarquer au début de notre travail, aux phénomènes de dissociation par l'eau se rattache l'action générale de décomposition que les dissolvants exercent sur les corps dissous. Toutefois les procédés d'observation de cette nouvelle catégorie de phénomènes sont nettement différents de ceux dont on fait usage dans l'étude de la dissociation par la chaleur ou par l'eau. La décomposition du corps dissous n'est plus mise en évidence par des procédés chimiques, mais déduite, indirectement en quelque sorte, des variations constatées dans la valeur numérique de certaines constantes physiques de la solution, réaction thermique, point de congélation, pression osmotique, etc. S'il est rationnel de penser qu'il existe dans ces circonstances une décomposition partielle du corps dissous, et par suite un état d'équilibre instable en même temps qu'une simultanéité de production de deux réactions inverses l'une de l'autre, du moins toutes les conditions de la limite du phénomène n'ont pas encore été traduites en valeurs numériques. En outre, tandis que l'intérêt présenté par l'étude de la dissociation par la chaleur et par l'eau résidait surtout, en quelque sorte pour des raisons de priorité, dans la mise en évidence de la simultanéité de production de deux phénomènes chimiques inverses l'un de l'autre, il semble que l'importance des phénomènes thermiques, de cryoscopie et de pression osmotique soit tout autre. Les multiples recherches poursuivies, en effet, dans cette voie semblent tendre à la constitution d'une branche nouvelle de la science, la *Physico-chimie*, destinée à combler les lacunes existant entre la Chimie et la Physique, à en multiplier les points de contact, et à établir une

parfaite continuité entre deux ensembles de phénomènes qui paraissent absolument différenciés, lorsqu'on les considère de part et d'autre et assez loin de cette région commune, dont l'exploration n'est pas encore achevée.

Pour ces raisons nous n'avons pas cru que l'étude de l'action générale de décomposition exercée par les dissolvants sur les composés dissous fît partie intégrante du sujet que nous avions à traiter; mais nous devions signaler l'existence de ces phénomènes et les rattacher à ceux que nous avons étudiés dans notre travail, afin de faire ressortir l'importance de la dissociation et la place exacte qu'elle occupe dans l'ensemble de la Science.

— ———

CONCLUSIONS.

Si nous jetons un coup d'œil général sur l'ensemble des phénomènes que nous avons successivement passés en revue dans notre travail, cette première conclusion ressort avec évidence, à savoir : que le phénomène de la dissociation, découvert et étudié par Deville, est général et que l'illustre chimiste français en a, dès le début, nettement saisi l'importance, les lois et les analogies.

Comme la plupart des phénomènes physiques, la dissociation nous apparaît avec des caractères constants, consistant en une instabilité d'état chimique et une simultanéité de deux réactions inverses l'une de l'autre, et avec des caractères variables suivant que la décomposition est observée sur les systèmes dits homogènes ou sur les systèmes appelés hétérogènes.

La dissociation des premiers est complètement assimilable, quant à ses lois, à la vaporisation d'un liquide. La tension limite de la dissociation, de même que la tension maxima d'une vapeur, est constante pour une même température et d'autant plus grande que la température est plus élevée. Toute cause, en outre, qui tend à produire une diminution ou un accroissement de la tension maxima d'une vapeur ou de la tension limite d'un composant dissocié provoque, dans un cas, la vaporisation d'une nouvelle quantité du liquide générateur ou la condensation d'une partie des vapeurs existant, dans l'autre, la décomposition d'une nouvelle quantité du composé dissociable ou la recombinaison d'une partie des éléments dissociés. En conséquence, l'existence d'une vapeur, de même que l'existence simultanée, dans un même espace et en dehors de l'état de combinaison, de deux composants susceptibles de se combiner ne sont l'une et l'autre stables que pour les perturbations qui entraînent une diminution de la densité de la vapeur ou de la densité du gaz dissocié ; par contre, l'état physique du liquide générateur, de même que l'état chi-

mique du composé dissociable, ne sont ou, plus exactement, ne paraissent stables que pour les perturbations qui provoquent une augmentation de la densité de la vapeur ou un accroissement de la densité du gaz dû à la dissociation.

Mais ces caractères d'analogie entre la dissociation des corps et l'émission des vapeurs saturées ne se montre, comme l'observe Berthelot dans son *Essai de mécanique chimique*, que pour les systèmes hétérogènes, c'est-à-dire pour les systèmes dans lesquels les actions chimiques ne se manifestent et ne peuvent se manifester qu'à la surface de séparation de corps dont les états physiques sont différents. La limite de décomposition est dès lors absolument indépendante des masses des corps en présence et obéit à une loi que Berthelot a appelée *Principe des surfaces de séparation* et que, par une puissante synthèse, il a formulée de la manière suivante :

« Toutes les fois qu'un seul et même corps se trouve distribué »d'une manière stable, à l'état de mélange ou de combinaison, »entre deux portions hétérogènes d'un même système séparées »par une surface définie, il existe un rapport constant entre les »poids de ce corps renfermés dans l'unité de volume de chacune »de ces portions, de part et d'autre de la surface de séparation : »ce qui caractérise le rapport, c'est qu'il est indépendant des »volumes absolus de chacune des deux portions du système »total[1]. »

Ce rapport peut varier d'ailleurs avec la température, avec la concentration ou avec la condensation, c'est-à-dire avec la quantité absolue du corps contenu dans l'unité de volume. Ainsi énoncé, le principe des surfaces de séparation s'applique aussi bien à la dissociation des systèmes hétérogènes qu'à l'émission de vapeurs saturées, au coefficient de partage d'un corps entre deux dissolvants non miscibles entre eux, au coefficient de solubilité des gaz et au coefficient de solubilité des solides.

[1] *An. de Chim. et de Phys.*, 4e série, tom. XXVI, pag. 408, 1872.

Les lois qui régissent la dissociation dans les systèmes formés d'un solide et d'un liquide (dissociation des sels par l'eau ou par d'autres liquides) sont aussi des conséquences du principe général des surfaces de séparation. Dans toutes les circonstances examinées, il se forme un sel peu soluble, tandis que la liqueur se charge soit en acide libre, soit en sel plus soluble (sulfate de potasse) ; en outre, comme dans le cas de la dissociation des systèmes homogènes, il existe, pour une température donnée, un poids fixe, par unité de volume, d'acide ou de sel plus soluble qui limite la décomposition.

Cette quantité, qui est constante avec la température, peut néanmoins, dans certains cas particuliers, subir une variation brusque d'après ce que nous avons vu, et cette variation est précisément l'indice de la décomposition finale sous l'influence de l'eau. Ajoutons que l'analogie entre la dissociation par l'eau et la dissociation des systèmes homogènes se poursuit jusque dans l'augmentation que subit la quantité d'acide ou de sel qui limite la décomposition lorsque la température augmente.

Dans le cas des systèmes homogènes, les lois de la dissociation subissent une modification, parce que composants et composés restent intimement mélangés les uns aux autres et que les deux réactions inverses qui limitent l'état d'équilibre, peuvent s'effectuer dans toute la masse, et non plus, comme précédemment, par une surface de séparation, qui n'existe pas ici. La marche générale du phénomène est sans doute toujours la même, puisqu'une élévation de température intervient pour augmenter la dissociation du composé et un abaissement pour la diminuer.

Mais ce qui différencie nettement ces cas de dissociation par rapport aux systèmes homogènes, c'est que la masse intervient pour contribuer à régler la limite de la décomposition. C'est ainsi par exemple que, dans les expériences de Lemoine sur l'acide iodhydrique, les quantités d'hydrogène et d'iode libre

que l'on trouve à une température donnée, soit en partant de IH, soit en partant de H + I, ne sont sensiblement les mêmes que si l'on opère sur des ballons de capacités à peu près égales.

Nous avons vu d'ailleurs que l'excès de l'un des composants modifie également ces phénomènes pour abaisser la limite de décomposition, fait parfaitement démontré par l'action du chlore sur le perchlorure de phosphore ; le chlore, en effet, empêche la décomposition du perchlorure, au point que l'on peut, dans ces conditions, en prendre la densité de vapeur. Les phénomènes que l'on observe lorsqu'un excès d'hydrogène est en présence de l'iode dans les expériences de Lemoine montrent également dans ce cas l'action des masses.

Ces actions de masse sont d'ailleurs de tous points analogues à celles que Berthelot a signalées dans l'éthérification en montrant qu'un excès d'alcool ou un excès d'acide recule la limite de la réaction, au point qu'elle peut devenir complète, si la proportion d'acide est très notablement supérieure à la proportion d'alcool, et inversement.

La pression change la limite de décomposition, celle-ci augmentant dans les systèmes gazeux de plus en plus raréfiés. Cette action s'explique d'ailleurs par les considérations suivantes empruntées à Deville et rappelées déjà au début de ce travail.

La chaleur agit d'abord sur un corps pour éloigner les molécules les unes des autres, puis, si la température continue à s'élever, les molécules elles-mêmes subissent une décomposition en molécules plus simples. Si donc il existe une force antagoniste de la chaleur, comme la pression par exemple, cette pression ayant pour but d'empêcher, au moins partiellement, l'éloignement des molécules que tend à produire la chaleur, les quantités d'un système homogène dissocié à une même température seront d'autant plus considérables que les molécules du composé seront déjà plus éloignées, c'est-à-dire que la pression sera moins grande.

Il est à remarquer que la limite de décomposition, dans le cas des deux systèmes homogène et hétérogène, ne peut dépendre de la pression absolue exercée sur les corps en décomposition, mais seulement de la pression due aux seuls produits de la réaction. C'est ainsi que, dans le cas de l'oxyde d'iridium, la dissociation du composé à l'air libre commencera à la température où sa tension de dissociation devient égale à la tension de l'oxygène dans l'air et non à la température, bien supérieure à la précédente, où sa tension de dissociation deviendrait égale à 760^{mm}, valeur moyenne de la pression atmosphérique.

L'explication de ce fait se déduit des considérations rappelées plus haut.

Quelle que soit, en effet, la pression de l'atmosphère d'un système en décomposition pour une température donnée, elle contiendra un nombre de molécules de composé et de composants déterminé pour l'unité de volume. Si l'on vient alors à augmenter la pression en introduisant dans l'atmosphère un gaz, inerte vis-à-vis de tous les produits de la réaction, les molécules de ces produits n'en resteront pas moins disséminées dans toute la masse, et leurs distances relatives n'en seront pour cela ni diminuées ni augmentées ; or, si le phénomène de dissociation dépend de la distance relative de ces molécules, la limite n'en sera pas altérée.

Tels sont les principaux faits qui résultent de l'étude que nous avons faite de la dissociation.

Mais une réflexion s'impose encore, nous semble-t-il, à la fin de cette étude, relativement au jugement à porter sur l'œuvre de l'illustre chimiste français qui, en découvrant la dissociation, en a établi les lois et les analogies et a eu, dès le début, comme l'intuition de l'importance du phénomène à l'étude duquel il a appliqué les rares qualités de son esprit d'investigation. Cette importance est d'ailleurs plus évidente aujourd'hui qu'à l'époque de la publication des premiers travaux de Deville.

La dissociation, en effet, ne mérite pas seulement d'être étudiée en tant que révélant un état d'équilibre chimique instable dont les conditions de stabilité, que nous avons fait connaître au cours de notre travail, sont intéressantes à déterminer pour les divers corps dissociables. La dissociation nous montre, en outre, que les forces physiques qui s'exercent entre les molécules d'un même corps et les forces chimiques dont l'intervention détermine un groupement moléculaire peuvent être en quelque sorte identiques dans leurs effets, au moment où, par suite de conditions convenables d'expérience, elles deviennent impuissantes à maintenir immuablement réunies les molécules d'un même corps ou les parties hétérogènes d'un même édifice moléculaire. Il résulte encore de ce que nous avons dit relativement aux phénomènes de dissociation par les liquides et des résultats auxquels a conduit déjà l'étude, qui ne rentrait pas dans le cadre de notre travail, des décompositions opérées par les dissolutions, que la dissociation apparaît nettement aujourd'hui comme une partie d'un tout qui constitue en quelque sorte une branche nouvelle de la science, branche à laquelle on commence à donner le nom nouveau de *Physico-chimie*.

Les travaux de Deville acquièrent par là une haute portée de philosophie scientifique. Par suite, l'illustre chimiste français n'a pas eu seulement le mérite de découvrir et d'étudier un phénomène nouveau, d'en établir les lois et les analogies, et d'en déduire des conséquences importantes au point de vue purement chimique ; Deville nous apparaît en outre comme un initiateur dans une voie nouvelle, qui a conduit à la découverte de faits dont la connaissance doit hâter le moment où, par une synthèse de tous les phénomènes connus, synthèse qui sera rendue plus facile, semble-t-il, par les lois de la physico-chimie, il sera possible d'énoncer les propositions générales qui président à la constitution des corps.

BIBLIOGRAPHIE

BERTHELOT ET PÉAN DE SAINT-GILLES.— De la formation et de la décomposition des éthers ; *C. R*, tom. LXV, pag. 385.— tom. LXVI, pag. 5 — tom. LXVIII, pag. 225.

BOUSSINGAULT. — Sur la décomposition du bioxyde de baryum dans le vide, à la température du rouge sombre ; *C. R.*, tom. LXXXIV, pag. 521.

CAILLETET. — Sur divers hydrates qui se forment par la pression et la détente ; *C. R.*, tom. XCV, pag. 58.

CLERMONT (DE) et FROMEL.— Sur la dissociation des sulfures métalliques ; *C. R.*, tom. LXXXVII, pag. 330.

DEBRAY. — Sur la dissociation des sels hydratés ; *C. R.*, tom. LXXIX, pag. 890. Recherches sur la dissociation ; *C. R.*, tom. LXIV, pag. 603.

DEBRAY et SAINTE-CLAIRE DEVILLE (H.). — Dissociation des oxydes de la famille du platine : *C. R.*, tom. LXXXVII, pag. 441.

DIBBITS. — Dissociation des sels ammoniacaux en solution aqueuse ; *Bull. soc. chim.*, tom. XXIII, pag. 458 et *Jurn. für prakt. Chem.*, tom. X, pag. 417.

DITTE — Recherches sur la volatilisation apparente du Sélénium et du Tellure et sur la dissociation de leur combinaison hydrogénée. *Annales de l'École normale supérieure* [2], tom. I, pag. 293.

Recherches sur la décomposition de quelques sels par l'eau ; *C. R.*, tom. LXXIX, pag. 915, 956, 1254.

ENGEL et MOITESSIER. — Sur la dissociation de l'hydrate de chloral ; *C. R.*, tom. LXXXVI, pag. 968.

Sur les lois de la dissociation ; *C. R.*, tom. LXXXVIII, pag. 861.

Sur la dissociation du carbamate d'ammoniaque ; *C. R.*, tom. XCIII, pag. 595.

ERKMAUX. — Ueber Zeisetzungspannungen des Ammonium Carbamats, bei 47,25 — 54,75 und 56,5°. *Deut. chem. Ges.*, tom. XVIII, pag. 1154.

FORCRAND (de). — Sur l'hydrate d'hydrogène sulfuré; *C. R.*, tom. XCVI, pag. 967 et *Ann. de chim. et phys.*, tom. XXVIII, pag. 5.

GAUDIN. — Chimie générale.

GAUTHIER (Armand). — Décomposition des bicarbonates alcalins humides et des sels sous l'influence de la chaleur et du vide ; *C. R.*, tom. LXXXVIII, pag. 275.

GAY-LUSSAC et PELOUSE. — Mémoire sur l'acide hypochloreux. *Ann. de chim. et phys.*, tom. VII, pag. 124-188.

ISAMBERT. — Recherches sur la dissociation de certains chlorures ammoniacaux ; *C. R.*, tom. LXVI, pag. 1259.

Dissociation du carbonate de baryum ; *C. R.*, tom. LXXXVI, pag. 332.

Étude de la vapeur du bisulfhydrate d'ammoniaque ; *C. R.*, tom. XCII, pag. 919.

Sur la vapeur de la carbamide ; *C. R.*, tom. XCVI, pag. 340.

JOANNIS. — Combinaison du potassium et du sodium avec le gaz ammoniac; *C. R.*, tom. CIX, pag. 900.

LEMOINE. — Dissociation du bromhydrate d'amylène sous de faibles pressions; *C. R.*, tom. CXII, pag. 855.

Équilibre chimique entre l'hydrogène et l'iode gazeux ; dissociation de l'acide iodhydrique. — *Ann. de chim. et phys.*, tom. XII, pag. 145.

LESCŒUR. — Sur la dissociation des hydrates de sulfate de cuivre ; *C. R.*, tom. CII, pag. 466.

Sur la vitesse de dissociation ; *C. R.*, tom. CIII, pag. 931.

Sur les relations de l'efflorescence et de la déliquescence des sels avec la tension maxima des solutions saturées ; *C. R.*, tom. CIII, pag. 1260.

Sur les corps qui présentent une tension de dissociation ; *C. R.*, tom. CX, pag. 275.

Sur les hydrates de chlorure de baryum ; *Bull. soc. chim.*, tom. XLVIII, pag. 29.

Sur la dissociation de l'acide oxalique hydraté ; *Bull. soc. chim.*, tom. XLVIII, pag. 112.

Lescœur et Mathurin. — Sur l'eau de cristallisation des aluns ; *Bull. soc. chim.*, tom. L, pag. 33.

Muller-Erzbach — Dissociation du sulfate de cuivre hydraté ; *Bull. soc. chim.*, tom. XLVII, pag. 178, et *Deut. chem. Ges.*, tom. XIX, pag. 2877.

Dissociation de quelques aluns et de l'acétate de sodium ; *Bull. soc. chim.*, tom. I, pag. 37.

Die Constitution wasserhaltiger Salze nach ihrer Dampfspannung bei gewohnliche Temperatur; *Deut. chem. Ges.* tom. XIX, pag. 127.

Die Dissociation des Bleiacetats und des unterschwefligsauren natrons ; *Deut. chem. Ges.*, tom. XX, pag. 2974.

Naumann. — Du carbonate d'ammoniaque : *Bull. soc. chim.*, tom. XII, pag. 736, et *Deut. chem. Ges.*, tom. IV, pag. 779.

Dissociation de l'hydrate de chloral ; *Bull. soc. chim.*, tom. XXVII, pag. 21, et *Deut. chem. Ges.*, tom. IX, pag. 822, et tom. XII, pag. 736.

Regnault. - *Mémoires de l'Institut*, tom. XXVI, pag. 523.

Roozeboom (Bakhuis). — Dissociation du bromhydrate tétra-ammonique à l'état solide et à l'état liquide. *Bull. soc. chim*, tom. XLVII, pag. 251 et *Revue des travaux chimiques des Pays-Bas.*

Sainte-Claire Deville (H.). — Action de l'acide iodhydrique sur l'argent ; *C. R.*, tom. XLII, pag. 894.

De la dissociation ou décomposition spontanée des corps sous l'influence de la chaleur ; *C. R.*, tom. XLV, pag. 857.

De l'influence qu'exercent les parois de certains vases sur le mouvement et la composition des gaz qui les traversent ; *C. R.*, tom. LII, pag. 524.

Sur les phénomènes de dissociation de l'eau ; *C. R.*, tom. LVI, pag. 195.

De la dissociation de l'acide carbonique et des densités de vapeurs ; *C. R.*, tom. LVI, pag. 729.

Sur la dissociation de l'oxyde de carbone ; *C. R.*, tom. LIX, pag. 873.

Dissociation de l'oxyde de carbone, des acides sulfureux, chlorhydrique, carbonique. Décomposition de l'ammoniaque ; *C. R.*, tom. LX, pag. 317.

Sims. — *Liebig's Annalen*, tom. CXVIII, pag. 344.

THÉNARD (ARNOULD). — Sur la dissociation de l'acide carbonique sous l'influence de l'effluve électrique ; *C. R.*, tom. LXXIV, pag. 1280.

THOMSEN. — *Recherches termochimiques*, tom. III, pag. 160.

TROOST. — Observation sur la dissociation de l'hydrate de chloral ; *C. R.*, tom. LXXXVI, pag. 1021.

Sur la mesure de la tension de dissociation de l'iodure de mercure ; *C. R.*, tom. XCVIII, pag. 807.

TROOST et HAUTEFEUILLE. — Sur la volatilisation apparente du silicium et du bore ; *C. R.*, tom. LXXIII, pag. 443.

Sur les sous-chlorures et oxychlorures de silicium ; *C. R.*, tom. LXXXIII, pag. 563.

Note sur le palladium hydrogéné ; *C. R*, tom. LXXVIII, pag. 686.

Sur la combinaison de l'hydrogène avec les métaux alcalins ; *C. R.*, tom. LXXVIII, pag. 807 et 968, et *Bull. soc. chim*, tom. XXII, pag. 119.

URBAIN. — Dissociation du bicarbonate de soude à 100° ; *C. R.*, tom. LXXXIII, pag. 543.

WIEDEMANN. — Des sels hydratés. *Bull. soc. chim.*, tom. XXII, pag. 259, et *Poggendorf's Annalen jubelband*, pag. 474, et *Chemichen Centralblatt*, tom. V, pag. 210.

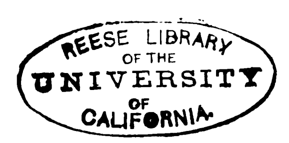
Ueber die Dampfdichte und Dissociation des Chlorhydrats ; *Annalen. der Chem. und Phys.*, tom. VI, pag. 293.

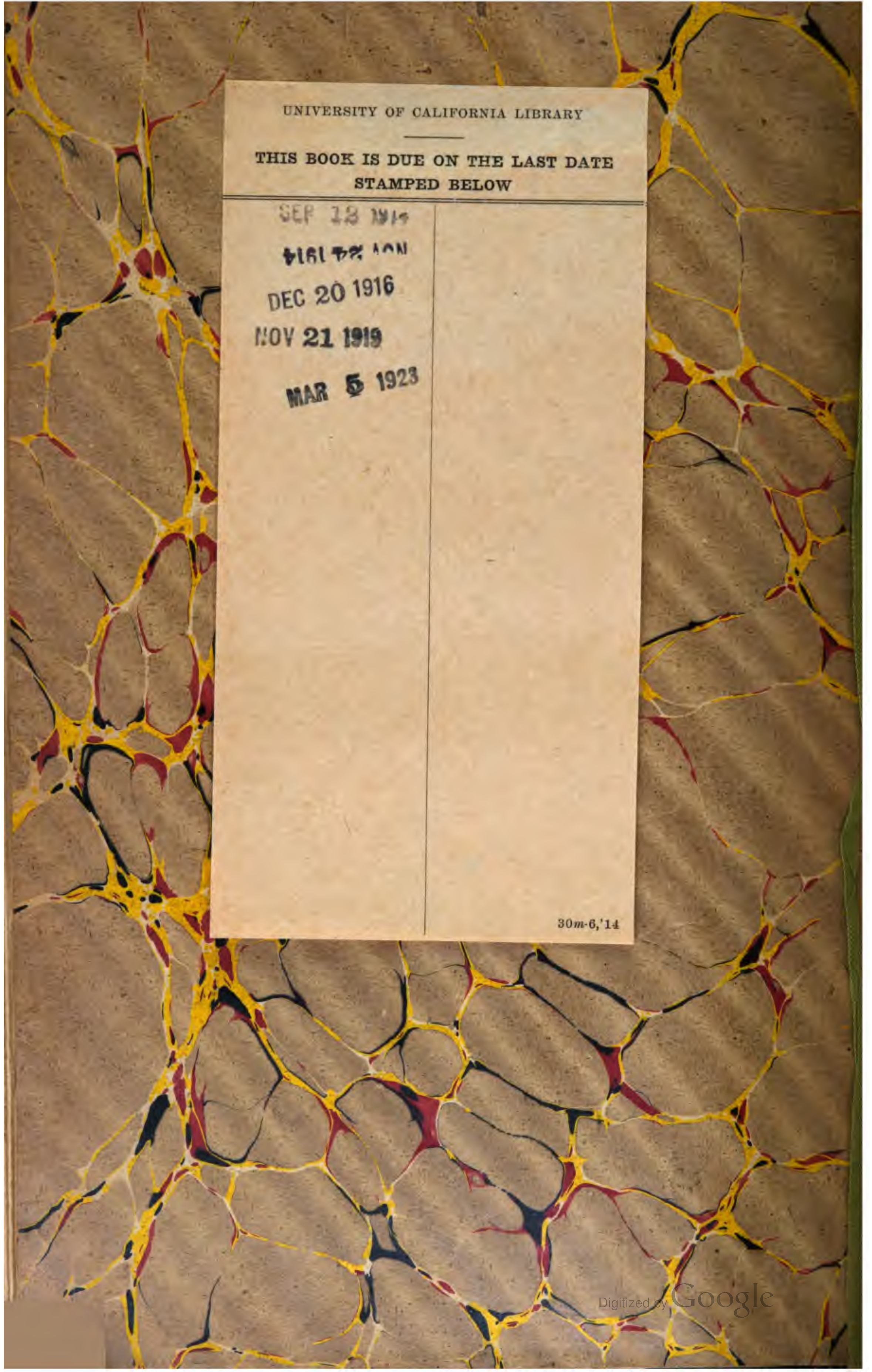
WREBLEWSKY. — Sur la solubilité de l'acide carbonique dans l'eau sous de hautes pressions ; *C. R.*, tom. XCIV, pag. 1355.

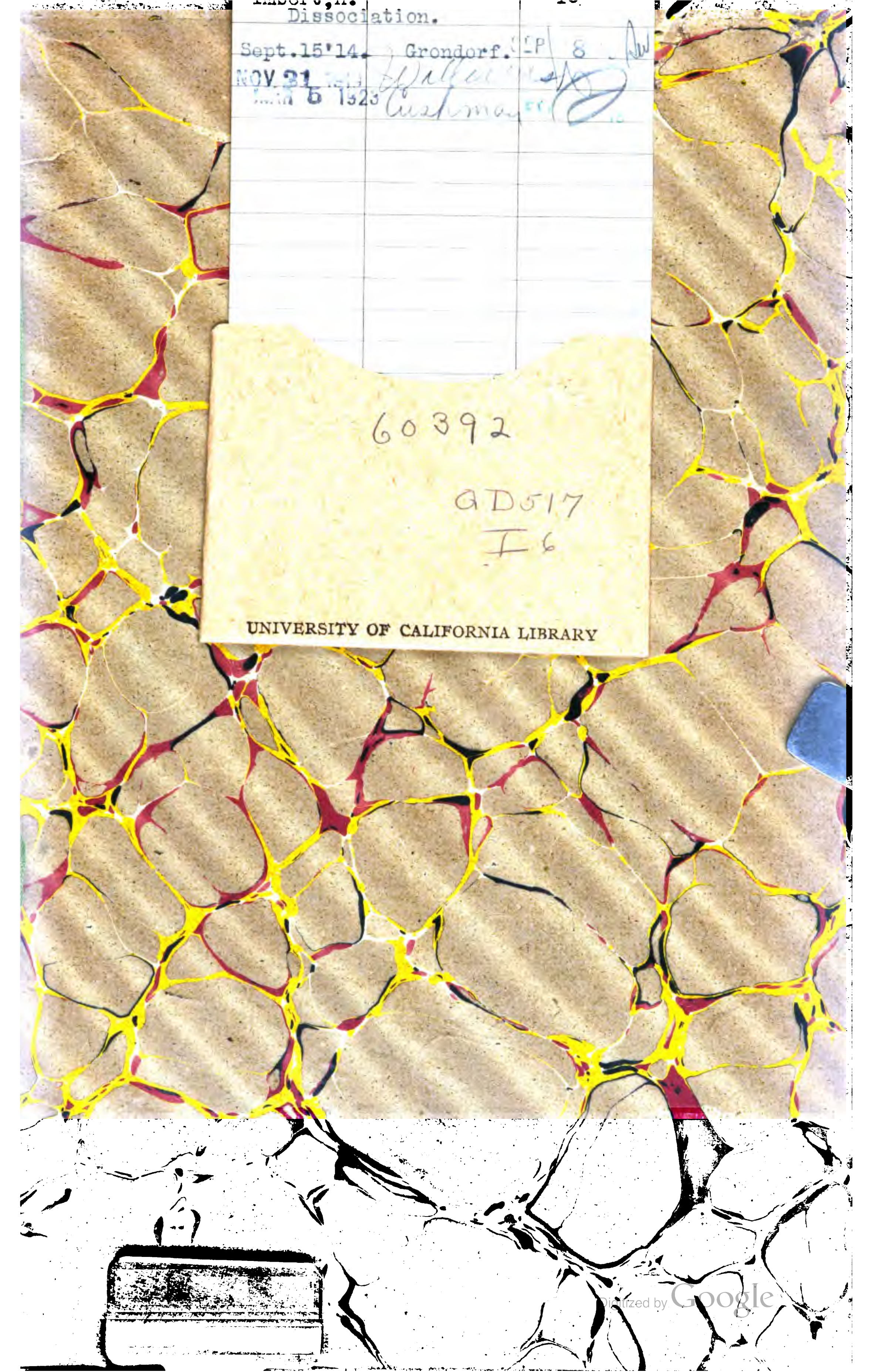
WURTZ. — Sur les densités de vapeurs anomales ; *C. R.*, tom. LX, pag. 728.

Expérience relative à la dissociation du chloral hydraté ; *C. R.*, tom. LXXXVI, pag. 1170.

TABLE DES MATIÈRES


REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF
CALIFORNIA




Dissociation.
Sept.15'14. Grondorf.
NOV 21
5 1923
Cushman
60392
QD517
I6
UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY
Digitized by Google

